



UNIVERSIDAD DEL NORTE

DEPARTAMENTO DE FISICA

Estudio DFT de la variación de las propiedades
estructurales y electrónicas del compuesto GaP: Sc.

WILLIAM ENRIQUE CELIN MANCERA

UNIVERSIDAD DEL NORTE

DEPARTAMENTO DE FISICA

Estudio DFT de la variación de las propiedades
estructurales y electrónicas del compuesto GaP: Sc.

Tesis de Maestría

Presentado por:

WILLIAM ENRIQUE CELIN MANCERA

Director

Dr. Rafael González Hernández

Nota de Aceptación:

Firma del Presidente del Jurado

Firma del Jurado

Firma del Jurado

Barranquilla, 2012

Dedico este trabajo de tesis a todas las personas que creyeron
mi y me brindaron siempre su apoyo.

Agradecimientos

A nuestro Dios Todopoderoso por permirme poder alcanzar esta meta.

Al Doctor Rafeal Gonzalez Hernandez por sus recomendaciones, su apoyo e incentivación en la investigacion de trabajo de tesis de maestria.

Al Doctor William Lopez Perez por sus primeras orientaciones en el inicio de la investigación de la Fisica de la Materia Condensada.

A los profesores y compañeros de la primera promoción de la Maestria de Fisica Aplicada de la Universidad del Norte.

A las personas que son lo mas importante de mi vida mi esposa y mi hijo.

A mis padres por estar siempre apoyándome.

A todas la personas que me motivaron y apoyaron para alcanzar esta meta.

INDICE GENERAL

RESUMEN	13
1. INTRODUCCIÓN	14
2.MARCO TEÓRICO.....	18
2.1 Teoría Cuántica de muchos cuerpos.....	18
2.2 El problema electrónico	21
2.3 La Teoría del Funcional Densidad	23
2.3.1.Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación	26
2.3.2.Método de Ondas Planas Aumentadas	28
2.3.3 Método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas	30
2.4 Programa WIEN2K	32
2.4.1.Programas de inicialización.....	32
2.4.2.Cálculos de Campo Autoconsistente	35
2.4.3.Cálculos de propiedades	36
3. CONDICIONES DE CÁLCULO DEL COMPUESTO $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$	38
3.1 Estructuras Cristalinas	38
3.2 Condiciones de los cálculos para la energía total	44
3.3 Metodología	45
4. PROPIEDADES DE LOS COMPUESTOS BINARIOS GaP y ScP.....	49
4.1 Compuesto binario GaP.....	49
4.1.1.Propiedades de estructurales del GaP.....	49
4.1.2.Propiedades de electrónicas del GaP.....	54
4.2. Compuesto binario ScP	62

4.2.1.Propiedades de estructurales del ScP	63
4.2.2.Propiedades de electrónicas del ScP	65
5. PROPIEDADES DEL COMPUESTO TERNARIO $\text{Sc}_x \text{Ga}_{1-x} \text{P}$	70
5.1. El compuesto ternario $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$	70
5.1.1.Propiedades estructurales del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$	70
5.1.2.Propiedades electrónicas del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$	74
5.2. El compuesto ternario $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	81
5.2.1.Propiedades estructurales del compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	81
5.2.2.Propiedades electrónicas del compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	84
5.3. El compuesto ternario $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$	88
5.3.1.Propiedades estructurales del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$	88
5.3.2. Propiedades electrónicas del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$	91
6. RESUMEN DE RESULTADOS.....	96
7. CONCLUSIONES.....	107
8. BIBLIOGRAFIA.....	109
ANEXOS.....	115

ÍNDICE DE FIGURAS

2.1	Modelo de Kohn–Sham	25
2.2	Celda unitaria aplicada al método de APW - LAPW	28
2.3.	Representación de la Aproximación muffin-tin	31
2.4.	Flujo de diagrama del WIEN2K	33
3.1.(a)	Celda convencional para la estructura ZnS, en el compuesto GaP	39
3.1. (b)	Primera zona de Brillouin para la estructura ZnS	39
3.2. (a)	Celda convencional para estructura NaCl, en el compuesto ScP	40
3.2. (b)	Primera zona de Brillouin para la estructura NaCl	40
3.3.	Celda unitaria tetragonal de cuatro átomos	41
3.4. (a)	Supercelda tetragonal de ocho átomos con $x = 0.25$ de Sc en la fase NaCl.....	42
3.4. (b)	Supercelda tetragonal de ocho átomos con $x = 0.5$ de Sc en la fase NaCl	42
3.4. (c)	Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal	42
3.5. (a)	Celda cubica convencional centrada en las caras (FCC) con $x = 0.25$ de Sc en la fase ZnS	43
3.5. (b)	Celda cubica convencional centrada en las caras (FCC) con $x = 0.5$ de Sc en la fase ZnS	43
3.5. (c)	Primera zona de Brillouin de la estructura ZnS	43
4.1-	Energía versus volumen para las cinco estructuras de GaP, (A) LDA,	

GGA (PBE), (c) GGA (Wu-Cohen).....	49
4.2. (a) Curvas de energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el GaP en las fases ZnS y NaCl aplicando LDA	52
4.2. (b) Entalpia en función de la presión para el GaP, aplicando LDA	52
4.3. (a) Curvas de energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el GaP en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-PBE	52
4.3. (b) Entalpia en función de la presión para el GaP, aplicando GGA-PBE	52
4.4. (a) Curvas de energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el GaP en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-Wu-Cohen	53
4.4. (b) Entalpia en función de la presión para el GaP, aplicando GGA-Wu-Cohen	53
4.5. (a) Primera zona de Brillouin de la estructura NaCl	55
4.5. (b) DOS para el GaP en la fase NaCl a $P = 0$	55
4.5. (c) Estructuras de bandas para el GaP en la fase NaCl a $P = 0$	55
4.5. (b) DOS para el GaP en la fase NaCl a $P > P_T$	57
4.5. (c) Estructura de bandas para el GaP en la fase NaCl a $P > P_T$	57
4.6. (a) Primera zona de Brillouin de la estructura ZnS	59
4.6. (b) DOS para el GaP en la fase ZnS a $P = 0$	59
4.6. (c) Estructura de bandas para el GaP en la fase ZnS a $P = 0$	59
4.7. (b) DOS para el GaP en la fase ZnS a $P < P_T$	61
4.7. (c) Estructura de bandas para el GaP en la fase ZnS a $P < P$	61
4.8. Curvas de energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el ScP, en las fases ZnS y NaCl, (a) LDA, (b) GGA(PBE), (c)GGA(WuCohen)	63
4.9 (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria NaCl	66

4.9. (b) DOS para el ScP en la fase NaCl a $P = 0$	66
4.9. (c) Estructura de bandas para el ScP en la fase NaCl a $P = 0$	66
4.10. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS	68
4.10. (b) DOS para el ScP en la fase ZnS a $P = 0$	68
4.10. (c) Estructura de bandas para el ScP en la fase ZnS a $P = 0$	68
5.1 (a) Energía vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando LDA... ..	70
5.1. (b) Entalpia en función de la presión del $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, aplicando LDA.....	70
5.2. (a) Energía vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en las fases ZnS NaCl aplicando GGA (PBE).	71
5.2. (b) Entalpia en función de la presión del $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, aplicando GGA (PBE).	71
5.3. (a) Energía vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA (Wu-Cohen).....	71
5.3. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, aplicando GGA (Wu-Cohen)	71
5.4. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal	74
5.4. (b) DOS bandas para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase NaCl a $P = 0$	74
5.4. (c) Estructura de bandas para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase NaCl a $P = 0$	74
5.5. (b) DOS bandas para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase NaCl a $P > P_T$	76
5.5. (b) Estructura de bandas para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase NaCl a $P > P_T$	76
5.6. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS	78
5.6. (b) DOS bandas para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase ZnS a $P = 0$	78
5.6. (c) Estructura de bandas para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase ZnS a $P = 0$	78

5.7. (b) DOS para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase ZnS a $P < P_T$	80
5.7. (c) Estructura de bandas para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase ZnS a $P < P_T$	80
5.8 (a) Energía vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando LDA	82
5.8. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, aplicando LDA	82
5.9 (a) Energía vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA (PBE)	82
5.9. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, aplicando GGA (PBE).....	82
5.10. (a) Energía vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA (Wu-Cohen)	82
5.10. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, aplicando GGA (Wu-Cohen)	82
5.11.(a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal	85
5.11 (b) DOS bandas para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase NaCl a $P = 0$	85
5.11 (c) Estructura de bandas para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase NaCl a $P = 0$	85
5.12. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS	87
5.12. (b) DOS para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase ZnS a $P = 0$	87
5.12. (c) Estructura de bandas para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase ZnS a $P = 0$	87
5.13 (a) Energía vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando LDA	88
5.13. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$, aplicando LDA	88

5.14 (a) Energía vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-(PBE)	89
5.14. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$, aplicando ZnS y NaCl aplicando GGA-(PBE)	89
5.15. (a) Energia vs Volumen para el compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA (Wu-Cohen).	89
5.15. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$, aplicando ZnS y NaCl aplicando GGA-(Wu-Cohen)	89
5. 16. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal	92
5.16. (b) DOS para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase NaCl a $P = 0$	92
5.16. (c) Estructura de bandas para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase NaCl a $P = 0$	92
5.17. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS	94
5.17. (b) DOS bandas para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase ZnS a $P = 0$	94
5.17. (c) Estructura de bandas para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase ZnS a $P = 0$	94
6.1. Constante de red vs concentración x del Sc en la fase NaCl y ZnS, (a) LDA, (b) GGA-(PBE), GGA-(Wu-Cohen)	99
6.2. Modulo de volumen vs concentración x del Sc en la fase NaCl y ZnS (a) LDA, (b) GGA-(PBE), GGA-(Wu-Cohen)	102
6.3. Energia de cohesión vs concentración x de Sc para $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, (a) LDA	103
(a) LDA, (b) GGA-(PBE), GGA-(Wu-Cohen)	
6.4. Brecha de energía prohibida vs concentración x de Sc para el $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ con EVGGA.....	104

Resumen

En este trabajo se estudió la variación de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto ternario ScGaP, siendo este, un nuevo material que busca resolver las limitaciones de los ya conocidos. En la primera parte del presente trabajo se llevaron a cabo cálculos de primeros principios de los compuestos binarios puros GaP y ScP. Estos cálculos se realizaron mediante el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (FP-LAPW), con las aproximaciones de Densidad Local (LDA) y la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), en el marco de la Teoría del Funcional Densidad (DFT).

Posteriormente se estudió la estabilidad estructural del compuesto ternario $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, en las concentraciones de 25%, 50% y 75%, por medio del análisis de las curvas de energía total en función del volumen de la celda unitaria. Además se determinaron los parámetros estructurales tales como: la constante de red, el volumen de equilibrio, módulo de volumen y la energía de cohesión. Se analizaron también la transición de fase de las estructuras consideradas en las distintas concentraciones de Sc.

En la segunda parte, se analizaron las propiedades electrónicas mediante el cálculo de la densidad de estados total y parcial, y la estructura de bandas en el volumen de equilibrio, y en los volúmenes antes y después de la transición de fase estructural. El análisis de la estructura de bandas, indicó que en la fase ZnS, para la concentración de Sc del 0% al 25%, el compuesto ScGaP es semiconductor indirecto, y para las concentraciones del 50% al 100% en la fase NaCl, el compuesto presenta un comportamiento metálico.

1. Introducción

En los últimos años la demanda de materiales semiconductores ha permitido el desarrollo de novedosas técnicas de fabricación de sustancias puras y monocristalinas (semiconductores intrínsecos), como también de técnicas de dopado de semiconductores inorgánicos y orgánicos (semiconductores extrínsecos), siendo los de mayor importancia los semiconductores inorgánicos. El creciente desarrollo de estas técnicas ha surgido con el estudio de los sistemas nanoestructurados, las nuevas aleaciones, los pozos e hilos cuánticos, las superredes, etc., permitiendo así el diseño de nuevos materiales con mayor eficiencia y menor consumo, adaptados a las necesidades de la sociedad actual.[1]

Como es sabido, el desarrollo en la industria microelectrónica moderna ha estado estrechamente vinculado con los avances conseguidos en la fabricación de nuevos materiales semiconductores. En particular, el crecimiento de novedosos compuestos binarios y ternarios con propiedades físicas y químicas moduladas por la composición y concentración de los elementos precursores. El interés por entender y manipular las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de compuestos binarios, como los del grupo III-V, radica en la importancia de éstos en tecnologías comerciales como: diodos laser, diodos led, transistores de emisión de campo y transistores ultrarrápidos. Algunos de estos compuestos estudiados experimental y teóricamente incluyen: AsGa, InP, AlSb, GaP, InP, BP, GaSb, AlN, InSb, GaN, BN, InN, los cuales cristalizan en una estructura tipo Zincblenda, NaCl o Wurzita.

Tratando de mejorar la propiedades electrónicas de materiales binarios, recientemente se han propuesto la fabricación aleaciones ternarias, basados en estos, tales como AlGaAs, InGaAs, AlGaSb, GaInS, GaInSb, AlInSb, GaPN [2] y cuaternarios como son AlGaInP, GaInAsSb, AlGaInAs, GaInAsN [2]. Para el compuesto ternario AlGaSb, se conoce que las propiedades electrónicas son adecuadas para la fabricación de dispositivos en electrónica de altas velocidades, para un rango de longitudes de ondas de 1,30-1,55 μm ; fundamental en el diseño de fibras ópticas por infrarrojos, para aplicaciones en sistemas de comunicación. [3-4].

En general, estos compuestos ternarios y cuaternarios, principalmente basados en nitruros y fosfuros, se han utilizado recientemente en la fabricación de chips, diodos led, diodos láseres, detectores de radiación, materiales fluorescentes. Todo este desarrollo en la ciencia de los materiales semiconductores necesita indudablemente de una caracterización teórica y experimental, en particular de las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas, motivación que se ha despertado en estos últimos años.

Con esta motivación, recientemente se han desarrollado estudios teóricos de compuestos binarios basados nitruros y fosfuros, empleando principalmente la Teoría del Funcional Densidad, cuyos fundamentos fueron establecidos por Hohenberg – Kohn [5] en 1964 y por Kohn–Sham [6] en 1965. Siendo éste un formalismo que puede determinar la energía total, incluyendo las energías de intercambio y correlación de un sistema de muchos electrones fuertemente interactuantes. Por la importancia que ha tenido este método y sus mejoras para modelar ciertos potenciales, actualmente es el método más empleado en la física del estado sólido y en química cuántica para caracterizar las propiedades físicas y químicas de sólidos, superficies, moléculas y sus interacciones.

En la literatura se reportan algunas investigaciones de compuestos ternarios empleando la Teoría del Funcional Densidad (DFT), tales como: $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$, $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{Sb}$, $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ y $\text{AlAs}_x\text{Sb}_{1-x}$ [7], $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ [8] $\text{BP}_x\text{As}_{1-x}$ [9], y $\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$ [10], donde se analizan las propiedades estructurales, electrónicas y ópticas de estas aleaciones. Con respecto al compuesto $\text{BP}_x\text{As}_{1-x}$, se estudia el cambio de las propiedades estructurales y electrónicas, variando pequeñas concentraciones de fósforo (P) desde 0 al 100%, siendo BAs y BP los compuestos binarios precursores. Estos compuestos precursores tienen importancia tecnológica, el primero es un material atractivo por su alta resistencia, conductividad térmica y gap de energía [11], el segundo en la fabricación de dispositivos electrónicos, como transistores bipolares de heterounión, tales como InP/BP y BP/Si [12]. Con el compuesto ternario $\text{Sc}_{1-x}\text{In}_x\text{N}$, los binarios precursores son ScN [13] y InN [14], donde también se hace un análisis del cambio de las propiedades estructurales y electrónicas, esta vez variando las concentraciones de In. De acuerdo a estos estudios, se predicen la posible fase de cristalización de los compuestos ternarios, en una cierta concentración, teniendo en cuenta las estructuras de cristalización de los compuestos binarios precursores.

El amplio estudio de nuevos materiales basados de compuestos como nitruros, [15], y recientemente los basados en fosfuros, ha llevado a avances significativos en el campo de la electrónica de alta potencia y temperatura. Sin embargo, el conocimiento y caracterización de las propiedades de materiales binarios y ternarios basados en fosfuros es escasa, encontrando solo algunos trabajos experimentales y teóricos que describen el comportamiento de semiconductores binarios con fosfuros [16]. El presente trabajo de tesis, busca aportar al conocimiento de nuevos materiales basados en fosfuros, en particular, empleando elementos precursores como el fosfuro de galio (GaP) y el fosfuro de escandio (ScP).

En recientes estudios experimentales y teóricos de los compuestos binarios GaP y ScP, se reporta que el GaP es un compuesto semiconductor que cristaliza en la fase ZnS. Este compuesto tiene un gap de energía indirecto de 2,35eV [16-17], su parámetro de red es 5,45 Å [16-17], y el material tiene amplias aplicaciones en la fabricación de diodos emisores de luz verde [18-19]. También se ha reportado estudios experimentales tratando mejorar las propiedades físicas y la eficiencia de luminiscencia del GaP, introduciendo pequeñas concentraciones de N (nitrógeno), resultando aleaciones como GaNP [20], ideal para aplicaciones en la fabricación de diodos LEDS.

El compuesto binario GaP, además presenta una transición de fase de su estructura de estado de cristalización ZnS a la fase NaCl; un valor reportado experimentalmente de esta presión de transición es de 26GPa [21-22]. En investigaciones teóricas esta presión de transición se ha reportado con un valor de 21,1GPa [22], y se predice la posibilidad de transición de fase de la estructura NaCl a la Imm2 con una presión de 29,1GPa. Además se ha reportado estudios de los efectos de la presión en las propiedades ópticas del compuesto GaP. [23]

El ScP cristaliza en condiciones normales en la fase NaCl, con un parámetro de red de 5,31Å [24], este reporte esta dado por estudios de rayos X. El material en esta fase presenta un comportamiento metálico. Un parámetro de red reportado teóricamente es 5,32 Å [25]. En esta misma investigación se predice que el ScP puede tener una transición de fase estructural de NaCl a CsCl a una presión de transición de 245,61GPa. Además, para el compuesto ScP, teóricamente se predice la cristalización en la fase CsCl, con un parámetro

de red de 3,27Å [25], el compuesto presenta también un comportamiento metálico en esta fase estructural.

En el presente trabajo de tesis se predicen las propiedades estructurales y electrónicas, y la posible fase de cristalización, en este caso, del compuesto ternario $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, a través del estudio teórico de sus parámetros estructurales, densidad de estados y bandas de energía, las cuales pueden variar con la concentraciones de 25%, 50%, 75% y 100% de Sc, partiendo del compuesto binario GaP. Se espera que el compuesto sea un nuevo material aplicado en la fabricación de dispositivos electrónicos u opto-electrónicos. Con respecto con este compuesto ternario, hasta donde se conoce no existen reportes teóricos ni experimentales, siendo esta investigación pionera al estudio de los nuevos materiales.

2. Marco Teórico.

En este capítulo se presenta una breve descripción de la teoría cuántica del problema de muchos cuerpos y los métodos que permiten conocer el estado base del sistema en estudio: la Teoría del Funcional Densidad, las aproximaciones para la energía de intercambio y correlación: Aproximación de Densidad Local (LDA) y Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), y el método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW).

2.1 Teoría Cuántica del problema de muchos cuerpos.

El sólido cristalino, que es el sistema en estudio, está formado por una multitud de átomos, por tanto el hamiltoniano que describe este sistema, lo conforman la energía cinética de los iones y electrones y las energías de interacción entre estas partículas:

$$\hat{H} = -\sum_{I=1}^P \frac{h^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_{i=1}^N \frac{h^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{J \neq I}^P \frac{Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} + \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J \neq I}^N \frac{1}{|r_I - r_J|} \quad (3.1)$$
$$- \frac{e^2}{2} \sum_{I=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_I}{|R_I - r_i|}$$

donde R_I , M_I y Z_I son las coordenadas, la masa y la carga del núcleo I , r_i es la coordenada del i -ésimo electrón, m y e son la masa y carga respectivamente.

En el operador se incluyen los siguientes términos, que de la manera como están ordenados en el hamiltoniano, cada término representa: la energía cinética de los núcleos, la energía cinética de los electrones, la energía de interacción entre electrón-núcleo, la energía de interacción electrón-electrón y el último término la energía interacción núcleo-núcleo. Estos términos que corresponden a estas energías de interacción hacen que la ecuación (3.1), sea difícil de resolver analíticamente, debido que acopla las coordenadas de todos los pares de las partículas (iones y electrones).

Con respecto a los electrones, en el sólido cristalino se distinguen dos grupos, que lo constituyen: Los electrones que corresponden a las capas más externas o llamados

electrones de valencia, son responsables de casi todas las propiedades del material, como las propiedades químicas, estructurales y ópticas de los sólidos; y el core, formado por el núcleo y los electrones internos correspondientes a las primeras capas completamente llenas, que son los orbitales más profundos cercanos al núcleo. Este grupo de electrones se asumen como rígidos y fijos al núcleo atómico, el cual se trata en una aproximación de core congelado, permitiendo la formación de los iones atómicos.

Considerando los iones y los electrones de valencia de las redes como constituyentes independientes del sólido cristalino [26], se establecen aproximaciones para disminuir la dificultad del problema que representa el operador hamiltoniano (3.1). Los términos de este hamiltoniano, ya mencionados, representan la energía cinética de los iones y los electrones de valencia, además las energías correspondiente a todas las interacciones entre las partículas.

En principio según la teoría, todas las propiedades del sólido se pueden encontrar solucionando la ecuación de Schrödinger:

$$\hat{H}\Psi_n(\vec{r},\vec{R})=E_n\Psi_n(\vec{r},\vec{R}) \quad (3.2)$$

donde ψ_i es n-esima función de onda de un valor propio de E_n n-esima energía. La ecuación no se puede resolver directamente por su complejidad.

La solución analítica de ésta ecuación sólo se consigue en pocos casos y numéricamente en otros sistemas de pocas partículas. Algunos inconvenientes encontrados al tratar de solucionar esta ecuación son: El sistema en estudio consta de muchas partículas que obedecen diferentes estadísticas. Además, la función de onda no se puede escribir en factores multiplicativos, debido a las correlaciones coulombianas que mezclan las coordenadas y por lo tanto, la ecuación (3.2) no se puede desacoplar en un conjunto de ecuaciones independientes.

Una aproximación que nos permite desacoplar los grados de libertad electrónica de los vibracionales de un sólido es la Aproximación de Born-Oppenheimer [27]. Los electrones como los iones en un sólido están sometidos a fuerzas de una igual magnitud, pero al ser la masa de los iones mucho mayor que la de los electrones, las escalas de tiempos de los

electrones responden inmediatamente al movimiento de los iones, mientras que éstos van evolucionando conforme a un potencial de interacción con los electrones, que se obtiene resolviendo ecuación electrónica (3.3) para diferentes configuraciones iónicas fijas.

$$\psi(\{r_i\}, \{R_j\}) = \varphi(\{R_j\}) \psi_n(\{r_j\}, \{R_j\}) \quad (3.3)$$

Donde $\psi_n(\{r, R\})$ es la función de la onda electrónica de n-ésimo estado estacionario. Esta función está normalizada para cada \mathbf{R} además corresponde a la solución de la ecuación de valores propios del sistema electrónico:

$$\hat{H} = \hat{T}_{elect} + \hat{U}_{elect-elect} + \hat{V}_{ion-elect} = \hat{H} - \hat{T}_{ion} - \hat{U}_{ion-ion} \quad (3.4)$$

Donde \hat{T}_{ion} y $\hat{U}_{ion-ion}$ son los operadores de energía cinética y potenciales de los iones, ϵ_n son los valores propios. Los parámetros \mathbf{R} son las coordenadas nucleares en la ecuación de Schrödinger (3.2). Con la aproximación Born-Oppenheimer se puede tratar el problema del sólido cristalino como dos problemas desacoplados: el movimiento de los electrones en presencia de los iones como si estuvieran fijos, y el movimiento de los iones en un campo promedio generados por los electrones.

Existen varios modelos de cálculos de primeros principios para determinar el estado base de un sistema de muchos electrones, los cuales se pueden resumir en tres grupos: la primera aproximación a partir del modelo de Hartree-Fock [28,29], el cual ofrece una rigurosa aproximación de electrón independiente, omitiendo el efecto de correlación electrónica; la segunda aproximación se basa en la Teoría del Funcional Densidad, la cual ofrece un formalismo exacto para el problema de muchos cuerpos, si bien sólo puede ser resuelto mediante aproximaciones. La tercera aproximación se hace usando métodos de Monte-Carlo cuánticos, aunque la aplicación de estos no es tan fácil en sistemas de cierto grado de complejidad [30].

El problema más difícil en cualquier cálculo de estructuras electrónicas consiste en la necesidad de tener en cuenta los efectos de la interacción electrón-electrón.

En principio, la función de onda para un sistema de N -electrones, puede ser escrita bajo ciertas aproximaciones, como un sistema de N -ecuaciones de 1 electrón, conocidas como ecuaciones de Hartree. Esta primera aproximación falla para representar la forma como los $N-1$ electrones afectan al electrón en cuestión, ya que considera cada electrón interactuando sólo con un campo obtenido de promediar sobre las posiciones de los electrones restantes.

La segunda aproximación es la Hartree-Fock, que se diferencia de la primera, ya que considera el principio de exclusión de Pauli y propone una función de onda de muchos cuerpos antisimétrica. Este modelo introduce el efecto de intercambio electrónico, pero no considera el efecto de correlación electrónica.

Otras propuestas para resolver el problema electrónico fue el Thomas y Fermi (1927-1928), ellos proponen que la densidad electrónica es la variable fundamental en el problema de muchos cuerpos y hallaron una ecuación diferencial para dicha densidad. El modelo de Thomas-Fermi al igual que el modelo de Hartree no incluye los efectos de intercambio y correlación, lo que los hace incapaz de sustentar estados electrónicos ligados. Es muy difícil describir la energía de estos efectos en un sistema complejo, por la cual ha sido necesaria la aplicación de métodos alternativos.

2.2 El problema electrónico.

El problema de los electrones en un sólido, es un problema de muchos cuerpos, en este sistema se consideran los iones en reposo en sus respectiva posición de equilibrio. En esta posición de equilibrio los iones vibran con una fuerte periodicidad, por la cual la interacción entre estos se hace constante, como la velocidad de los electrones en el sistema es mucho mayor que la velocidad de los iones ($v_e \gg v_i$), la energía de los iones se desprecia. Las condiciones del problema del sistema, se reduce a una ecuación de valores propios, dada por la ecuación (3.5)

$$(\hat{T}_{elect}(r_k) + \hat{H}_{electr}(r_k, r_{k'}) + \hat{H}_{elec-ion}(r_k, R_l)) \psi^n_{elec}(r, R^o) = E^n_{elect}(R) \psi^n_{elec}(r, R^o) \quad (3.5)$$

La ecuación representa el movimiento de los electrones que interactúan en la presencia de los iones cargados positivamente en una red rígida, R^o indica que los iones se consideran en reposo en posición de equilibrio. Cada término de la ecuación representa:

$\hat{T}_{elect}(r_k)$ la energía cinética de los electrones de valencia

$\hat{H}_{elec-elec}$ el operador hamiltoniano de interacción coulombiana entre pareja de electrones

$\hat{H}_{elec-ion}$ el operador hamiltoniano de la interacción de los electrones de valencia debido a todos los iones. La ecuación (3.6) representa la igualdad entre este operador hamiltoniano y el potencial total:

$$\hat{H}_{elec-ion}(r_k, R_l) = \sum_k V(r_k) \quad (3.6)$$

Para el hamiltoniano de interacción coulombiana entre parejas, se establece una equivalencia, correspondiente a una suma sobre todos los índices electrónicos, en el cual se excluyen para $k = k'$, es decir:

$$\hat{H}_{elec-elec}(r_k, r_{k'}) = \sum_{k, k'} \hat{H}_{k, k'} \quad (3.7)$$

La ecuación (3.1) se puede expresar de una manera más compacta lo cual permite describir los electrones de valencia que interactúan por fuerzas coulombianas debido a un potencial iónico. Esto se establece con la siguiente ecuación:

$$\hat{H}_{elec} \psi^n_{elec}(r) = \left(\sum_k \hat{H}_k + \sum_{k, k'}^{\wedge} \hat{H}_{k, k'} \right) \psi^n_{elec}(r) \quad (3.8)$$

donde \hat{H}_K representa el hamiltoniano de un electrón que se mueve en presencia de los iones, cuya equivalencia es la siguiente ecuación:

$$\hat{H}_k = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_k^2 + V(r_k) \quad (3.9)$$

Como se tiene un gran número de grados de libertad y la interacción entre los electrones, el problema es muy difícil de resolver. Una manera de poder solucionar el problema del solido cristalino es aplicando la Teoría del Funcional Densidad.

2.3 La Teoría del Funcional Densidad.

La Teoría del Funcional Densidad (DFT) es un formalismo que se emplea para resolver el problema de un sistema de electrones que interactúan entre sí y están sometidos a la acción de un potencial externo que a partir de ahora denotaremos por $V_{ext}(r)$.

Esta teoría fue primero formulada por Hohenberg y Kohn, y Kohn y Sham, su justificación formal está en los teoremas de Hohenberg y Kohn (HK), los cuales en su forma original son aplicables a un sistema de fermiones idénticos sin spin, sometidos a la acción de un campo externo local, y con un estado fundamental no degenerado. Por tanto, se podría aplicar a un sistema de electrones donde las interacciones relacionadas con spin no se tienen en cuenta. (Aunque este teorema también está demostrado para sistemas con spin (Local Spin Density, LSD)).

Los teoremas que sintetizan el trabajo de Hohenberg y Kohn son los siguientes:

Teorema 1

Las propiedades del estado base de un sistema de electrones en presencia de un potencial externo $V(\vec{r})$ son funcionales únicamente de la densidad electrónica.

En este caso se trata de los electrones de valencia y el potencial externo los cuales están sujetos debido a la acción de los iónicos.

Teorema 2

La energía es un mínimo del estado base. El funcional de energía alcanza este mínimo con la densidad electrónica del estado base.

Sin embargo el teorema de Hohenberg y Kohn no proporciona alguna de forma de $E(\rho)$ (Funcional de energía) de la utilidad de la Teoría del Funcional Densidad depende de la formulación de aproximaciones suficientemente exactas.

Con la aplicación de estos teoremas, conociendo la densidad electrónica del estado fundamental del sistema, correspondiente a un potencial externo, $V_{ext}(r)$ se tendrá un conocimiento de las propiedades del sólido cristalino en estudio.

Para calcular la densidad del estado base Kohn y Sham han establecido la siguiente método: “para un sistema de partículas interactuantes su densidad del estado base coincide con la de un sistema no interactuante” (ver figura 2.1). A partir de esta suposición se propone reemplazar la energía cinética de los electrones que interactúan por un sistema equivalente que no interactúa y se escribe un funcional de energía total, denominada funcional de energía de Kohn–Sham, cuya forma exaxta no se conoce, pero se garantiza su existencia con los teoremas de Hohenberg y Kohn.

$$E[\rho] = E_{EK}[\rho] + E_H[\rho] + E_{XC}[\rho] + E_{EXT}[\rho] + E_{ion-ion} \quad (3.10)$$

en donde $\rho(r)$ es la densidad electrónica que minimiza $E[\rho]$, $E_{EK}[\rho]$ es la energía cinética de los electrones, $E_H[\rho]$ es la energía de Hartree (repulsión coulombianas entre electrones), $E_{XC}[\rho]$ es la energía de correlación–intercambio, $E_{EXT}[\rho]$ es la energía de interacción ion–electrón y $E_{ion-ion}$ es la energía de interacción ion–ion. Dentro del formalismo de la Teoría del Funcional Densidad es necesario escribir un conjunto funciones de onda ψ_i que son las soluciones autoconsistentes de las ecuaciones de Kohn–Sham:

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{ion}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r}) \right] \psi_i(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \quad (3.11)$$

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^n \psi_i \psi_i^* \quad \text{es la densidad electrónica del estado fundamental} \quad (3.12)$$

en donde:

$$V_H(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \text{es el potencial de Hartree de los electrones} \quad (3.13)$$

$$V_{xc}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad \text{es el potencial de intercambio-correlación} \quad (3.14)$$

Las ecuaciones de Kohn-Sham transforman un problema de muchos electrones interactuantes en un problema de electrones no interactuantes moviéndose en un potencial efectivo debido a los electrones.

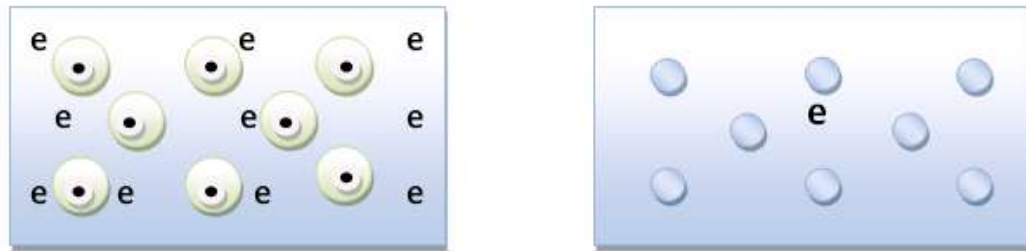


Figura 2.1. Representación de un sistema interactuante, equivalente un sistema no interactuante. (Modelo de Kohn-Sham)

De los términos del funcional de Kohn-Sham, $E_{xc}[\rho]$ es el único que no se conoce en forma exacta. Sólo es conocida su dependencia de la densidad electrónica, para el caso de un gas uniforme de electrones. En este hecho se basa la aproximación de densidad local (LDA) que se explicara más adelante. Si el funcional de energía de intercambio-correlación se conociera exactamente, tomando una derivada funcional con respecto a la densidad se podría producir un potencial de intercambio-correlación, incluyendo los efectos del intercambio y la correlación exactamente.

2.3.1 Aproximaciones al potencial de intercambio y correlación.

La primera aproximación utilizada para determinar la energía de intercambio y correlación fue propuesta por Kohn [5], cuya expresión para el funcional de intercambio y correlación es:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int d\vec{r}(\rho(\vec{r})E_{unif}(\rho(\vec{r}))) \quad (3.15)$$

$E_{unif}(\rho(\vec{r}))$ es la energía de un gas de electrones de densidad $\rho(\vec{r})$, lo cual se conoce como Aproximación de Densidad Local (Local Density Approximation LDA). Debido a que el Teorema de Hohenberg-Kohn no provee la forma de $E[\rho]$, el éxito de DFT depende del uso de una aproximación para la densidad local. LDA es la aproximación más usada y consiste en que la energía de intercambio-correlación por electrón en un punto \vec{r} en el gas de electrones es igual a la energía de intercambio-correlación por electrón en un gas electrónico que tiene la misma densidad que el gas de electrones en el punto \vec{r} . Si se toma el caso general y se considera el espín, se tiene la Aproximación de Densidad Local de Spin (Local Spin Density Approximation LSDA), en la cual:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho(\vec{r})_{\uparrow}, \rho(\vec{r})_{\downarrow}] = \int d\vec{r}(\rho(\vec{r})_{\uparrow} + \rho(\vec{r})_{\downarrow})E_{unif}(\rho(\vec{r})_{\uparrow}, \rho(\vec{r})_{\downarrow}) \quad (3.16)$$

En el esquema del LDA, que se utiliza comúnmente, se tiene la expresión exacta para la energía de intercambio del gas de electrones, que fue deducida por Dirac y para hallar la energía de intercambio se utiliza la parametrización de Perdew–Zunger de los resultados del método de Monte Carlo cuántico para un gas homogéneo [31]. El LDA es una aproximación bastante fuerte, debido a las grandes fluctuaciones locales de la densidad electrónica que existen en fases condensadas y sistemas de moléculas. Con algunos metales se ha encontrado que predice parámetros de red concordantes con los experimentos, pero en aislantes y semiconductores lo subestima. Para estos últimos materiales el valor del gap de energía lo subestima en un factor de 2 eV y sobrestima la energía de cohesión. [32]

Si la densidad electrónica no es uniforme E_{xc} , se desvía a partir de los resultados para un gas uniforme de electrones; esa desviación se puede expresar en términos del gradiente y

derivadas más altas de la densidad electrónica. Esta es la base para la Aproximación de Gradiente Generalizado (Generalized Gradient Approximation GGA), la cual consiste en un refinamiento de LDA y LSDA, en donde $E_{xc}(\rho)$ se expresa como:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho, |\nabla\rho|) = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r}) F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho) \quad (3.17)$$

donde para $F_{xc}(\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho)$ existen varias parametrizaciones, las cuales se hacen para facilitar los cálculos. El GGA ha mostrado ser más eficiente que LDA ya que presenta mejores resultados de las propiedades de metales de transición $3d$, y mejora la energía del estado base de átomos ligeros, moléculas, clúster y sólidos compuestos de ellos, aunque incrementa los parámetros de red de algunos materiales con elementos pesados [33]. Subestima el gap aproximadamente en un factor de 1eV en aislantes y semiconductores, comparando los resultados con los del LDA [32]. En la presente tesis de maestría se emplearon las parametrizaciones de los trabajos de Perdew, Burke y Enzerhof (PBE96) [34], Engel-Vosko [35] (que predice resultados muy cercanos con los experimentales, en la estructuras de bandas y gap de energía para compuestos semiconductores [36]) y Wu-Cohen (WC) [37], que para la mayoría de los compuestos sólidos conocidos, predice parámetros estructurales cercanos a los experimentales [38].

Las ecuaciones de Kohn-Sham pueden se pueden resolver separadamente sobre una grilla de puntos \mathbf{k} en la zona irreducible y los orbitales resultantes se usan para construir la densidad de carga. El proceso consiste en fijar una densidad de carga y resolver una ecuación de valores propios en cada punto de la zona irreducible; esto equivale a resolver autoconsistentemente las ecuaciones de Kohn-Sham, ya que los estados electrónicos ocupados generan una densidad de carga, la cual produce el potencial electrónico que a su vez fue usado para construir las ecuaciones. Se tiene entonces un problema de valores propios, una vez se haya dado una expresión aproximada para la energía de intercambio-correlación. Si bien no existe un funcional universal y es necesario usar aproximaciones, el éxito de la Teoría del Funcional Densidad radica en que incluye la correlación desde el principio del cálculo, además se aplica a sistemas muy grandes con un relativo bajo costo computacional.

2.3.2 Método Ondas Planas Aumentadas (APW).

El método de Ondas Planas Aumentadas, Argumend Plane Waves [39], es un método para resolver las ecuaciones de Kohn – Sham para la densidad del estado base, la energía total y los valores propios del problema de muchos cuerpos introduciendo un conjunto base que se adapta al problema general de un sólido cristalino. Pueden usarse ondas planas en el espacio en general, o hacer una partición conveniente del espacio, utilizando una base según sea conveniente el caso. Para lograr una de estas adaptaciones, la celda unitaria se divide en una región I de esferas atómicas no superpuestas centradas en las posiciones nucleares denominadas esferas muffin-tin y una región intersticial entre esferas. (ver figura 2.2)

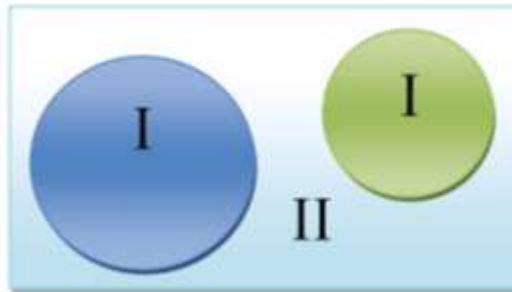


Figura 2.2. La celda unitaria está dividida en dos regiones usadas para la aplicación del método (APW) – (LAPW)

En la región I, al aplicar la aproximación de muffin-tin en un átomo los estados u orbitales se encuentran en el exterior de esfera S se llaman estados de valencia y los estados dentro de las esferas muffin-tin se les denominan estados de core.

La aproximación con el método (APW) se supone $\psi(r)$ como una superposición de ondas planas en la región intersticial y la fuerza tiene un comportamiento oscilatorio más rápido en la región de los estados de valencia.

El método implica aproximar la solución de la ecuación Schrödinger del cristal mediante una expansión de la función de onda en ondas planas con la misma energía, representada con la siguiente expresión:

$$\psi_{\vec{k}}(\vec{r}) = \sum_{\vec{k}}^{K_{\max}} C_{\vec{k}} E_{\vec{k}}(\vec{k})(\vec{r}) \quad (3.18)$$

donde es la suma de los vectores se realiza en la red reciproca. Para cualquier vector de la red reciproca \mathbf{K} , las funciones $\phi_{\mathbf{k}+\mathbf{K},E(k)}$ deben satisfacer la condición de Bloch. Las ondas planas se definen como:

$$\phi_{\vec{k},E} = e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} \quad \text{en la región intersticial, para cualquier vector de onda } \mathbf{k} \text{ y la energía } E.$$

$\phi_{\vec{k},E}$ debe ser continua en la frontera entre las regiones atómicas e intersticial.

$\phi_{\vec{k},E}$ debe satisfacer la ecuación de Schrödinger atómica en la región S.

Estas tres condiciones determinan el conjunto de ondas planas $\phi_{\vec{k},E}$ para cada sólido. Esta función está definida como

$$\phi_{\vec{k},E} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\vec{k}+\vec{K}} U_l(\vec{r}', E_l) Y_m^l(\hat{\vec{r}}') & \vec{r} \in S \end{cases} \quad (3.19)$$

donde V es el volumen de la celda, \vec{r} es la posición de la esfera respecto al centro de cada esfera $\hat{\vec{r}}$ especifica los ángulos θ' y Φ' para definir la dirección de \vec{r} en coordenadas esféricas; $C_{\vec{k}}$ y A_{lm} son coeficientes de expansión. $U_l(\vec{r}, E)$ es la solución regular de:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}, E) - E_l \right\} r U_l(\vec{r}, E) = 0 \quad (3.20)$$

Donde E_l es la energía como parámetro, V la componente esférica del potencial en la esfera y $U_l(\vec{r}, E)$ es la solución regular de la ecuación de Schrödinger para E_l , y \vec{k} el vector de onda en la primera zona de Brillouin. El factor $A_{lm}^{\alpha, \vec{k}+\vec{K}}$ se puede determinar a

partir del método (APW). Con esta expresión se garantiza que se satisface la ecuación de Schrödinger en ambas regiones, sin embargo no es posible estimar cuantos vectores de red reciproca son necesarios para la expansión. En la literatura se menciona que aproximadamente cien vectores de la red reciproca se pueden utilizar para obtener resultados confiables, es decir que la energía sufre cambios apreciables, si se aumenta el número de funciones APW.

2.3.3 Método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas.

(FP – LAPW)

El método de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW) [40] simplifica el problema de encontrar $U_l(\vec{r}, E)$ para una energía E en el método anterior (APW). Para ello $U_l(\vec{r}, E)$ se expande en serie de Taylor a partir de un valor calculado para una energía E_0 . Las funciones dentro de la esfera son combinaciones lineales de las funciones radiales $U_l(\vec{r})Y_{lm}(\vec{r})$ y sus derivadas de energía. En este método se define de la misma forma que en (APW) con un E_l fijo. La derivada de energía

$\dot{U}_l(\vec{r}, E) = \left. \frac{\partial U(\vec{r}, E)}{\partial E} \right|_{E=E_l}$ satisface la ecuación de de Schrödinger:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(\vec{r}) - E_l \right\} r \dot{U}_l(\vec{r}, E) = r U_l(\vec{r}, E) \quad (3.21)$$

Con esto se obtiene la siguiente expresión para la onda plana $\phi_{\vec{k}}$:

En la región intersticial se usa una onda plana de la forma $\phi_{\vec{k}, E}(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \sum_{\vec{k}} C_{\vec{k}} e^{i\vec{k} \cdot \vec{r}}$

Dentro de la esfera muffin-tin la función onda se representa:

$$\phi_{\vec{k}, E}(\vec{r}) = \sum_{l \max} \left[A_{l, m}^{\alpha, \vec{k} + \vec{K}} U_l^\alpha(\vec{r}, E_{1, l}) + B_{l, m}^\alpha \dot{U}_l(\vec{r}, E_{1, l}) + C_{l, m} U_l(\vec{r}, E_{2, l}) \right] Y_{lm}(\vec{r}) \quad (3.22)$$

Los coeficientes $A_{l,m}$, $B_{l,m}$ y $C_{l,m}$ se determinan requiriendo que ambos coincidan en el valor y pendiente en la frontera de las regiones S. El método de igual forma utiliza el principio variacional para determinar los coeficientes de expansión $\phi_{\vec{k},E}$.

Para hacer un tratamiento consistente de los estados de valencia y de core, se requiere un mejor análisis un orbital específico ($s - p - d - f$), se añade un conjunto de ondas nuevas que no dependen de k_n . A estas funciones nuevas se les denomina Orbitales Locales (LO) y se definen dentro de la esfera de muffin-tin del átomo, mientras en la zona intersticial y en las esferas de los átomos vecinos, valen cero, los orbitales, por tanto se le llaman Locales. Este tratamiento considera a todos los átomos dentro de una celda unitaria. La independencia de los estos orbitales respecto a k_n se debe, que no se considera ninguna conexión con ondas planas dentro de la zona intersticial. Los coeficientes $A_{l,m}$, $B_{l,m}$ y $C_{l,m}$ se determinan exigiendo que los orbitales sea normalizados su valor sea cero y tenga pendiente cero cerca de la esfera muffin-tin.

La figura 2.3 representa la aproximación muffin-tin denominada así por la similitud gráfica con el tipo de molde que lleva su nombre, en esta se indica la pendiente cero cerca de las esferas muffin-tin y la expansión de las funciones atómicas. En el método de Ondas Planas Aumentadas (APW) las funciones base son diseñadas para describir funciones de onda en una forma óptima dentro de la aproximación muffin-tin.

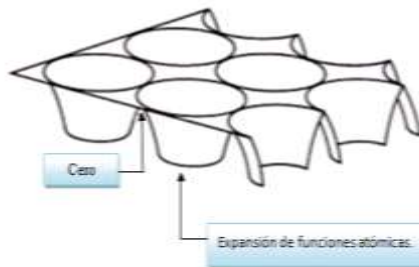


Figura 2.3. Representación de potencial para la aproximación muffin-tin.

Esto implica soluciones dependientes de la energía para el potencial esférico, y por consiguiente éste debe ser evaluado para cada nueva energía con el fin de ser eficiente. Al

linealizar la base, en el método (LAPW), ésta se libera de su dependencia de la energía pero permite la optimización dentro de las esferas muffin-tin; de aquí que el tamaño de la base, que por consiguiente debe ser incrementado.

2.4 Programa WIEN2K

El desarrollo del método de Onda Planas y Linealizadas esta sustentado con el paquete de computo WIEN2K [41], siendo una herramienta de calculo numérico que tiene ciertas ventajas practicas debido a su diseño modular. El código de este programa esta escrito en el lenguaje de fortran 90 y se requiere un sistema operativo UNIX (LINUX) para su ejecución.

Con la ayuda de este paquete se pueden obtener las propiedades como densidad de los estados del sólido, la densidad electrónica, la estructura de bandas de la energía, entre otras. Los programas utilizados en este paquete se dividen en : inicialización, programas de campo autoconsistente y programas de cálculo de propiedades. En la figura 2.4 se muestra la forma en que opera el código para la implementación de cálculos de primeros principios mediante LAPW.

2.4.1 Programas de inicialización.

Las siguientes secciones detallan los programas que utiliza el WIEN2K para preparar los cálculos de propiedades a través de la interface w2wed. El proceso de inicialización se realiza por medio de pequeños programas principales. Para comenzar los cálculos se requiere introducir al programa datos de la estructura cristalina tales como el número de átomos diferentes en la celda unitaria, parámetros de la red, el grupo espacial, el tipo de átomo y la posición. También se debe especificar el radio de las esferas muffin-tin, para los átomos distintos en la celda unitaria, este trabajo se especifica un radio muffin-tin, para cada átomo de Sc, Ga y P.

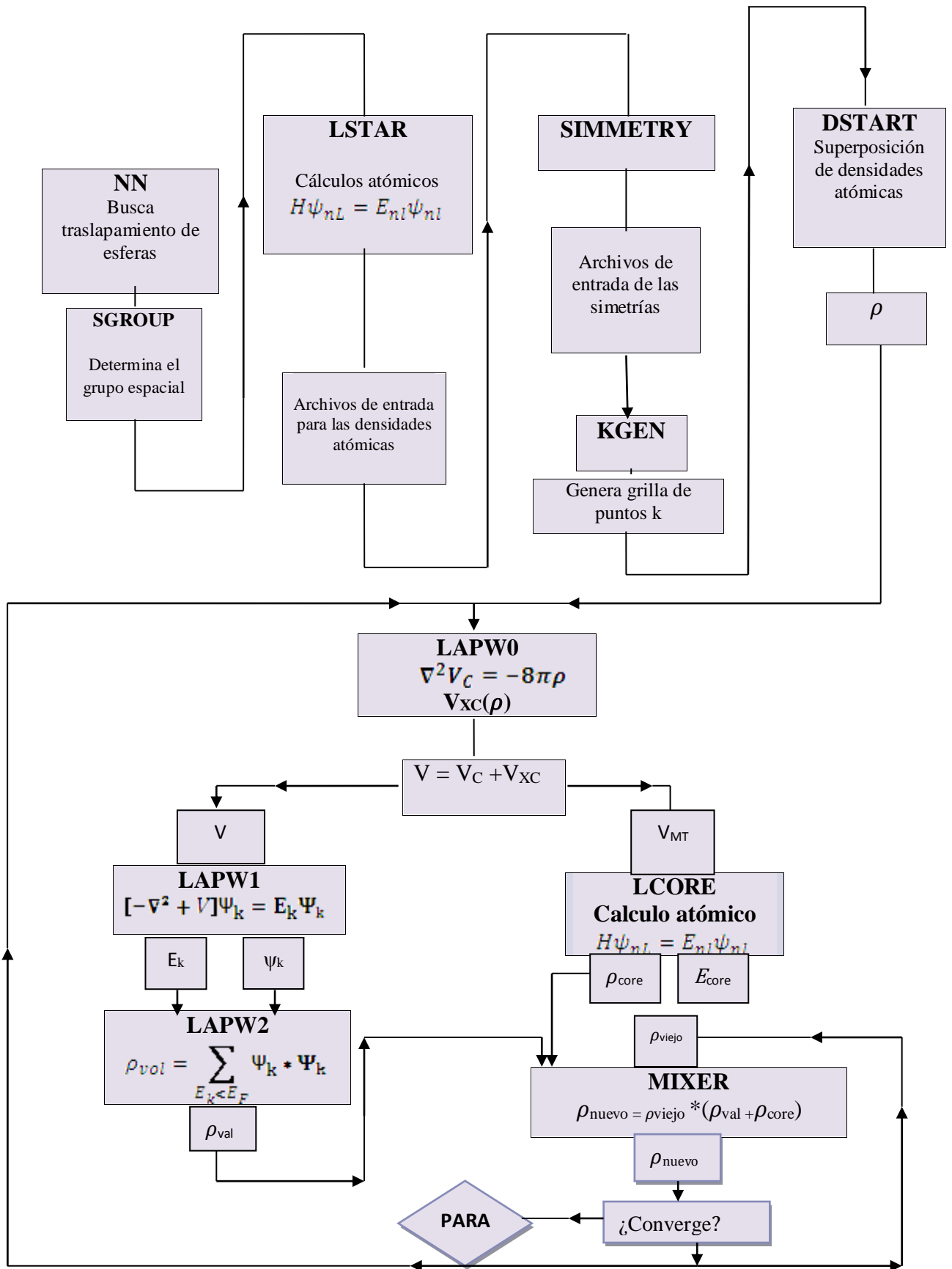


Figura 2.4 Flujo de diagrama del WIEN2K.

Con base en este archivo el código genera otro archivo, que permite comenzar la ejecución de los programas.

X nn

Este programa calcula la distancia de los primeros vecinos para todos los átomos en la celda unitaria y ayuda a determinar el radio de la esfera atómica. El programa verifica que las esferas de muffin-tin no se traslapen.

X sgroup

Este programa determina el grupo espacial y un grupo puntual de los sitios no equivalentes de la estructura dada. Este utiliza la carga nuclear para distinguir los átomos.

X symmetry

Este genera las operaciones de simetría del grupo puntual, cuando esta es mayor que cero, hace una comparación entre las operaciones de simetría calculadas y las determinadas anteriormente. El programa además genera la expansión LM para los armónicos de la red y las matrices de rotación.

X lstart

Este programa genera las densidades atómicas para efectuar los cálculos SCF. Determina la forma en la cual se deben tratar los orbitales en los cálculos de la estructura de bandas, esto quiere decir, si los estados son de core o de valencia, orbitales localizados y no localizados.

Cuando se inicia el programa se debe elegir el potencial de intercambio y correlación que se desea aplicar y la energía de corte, la cual separa los estados de core con los de valencia

Los potenciales que tienen el paquete numérico: El GGA (Perdew et al 96), GGA (Wu - Cohen), LDA y LSDA (Perdew-Wang) [42], y GGA (Engel-Vosco). Además el programa genera densidad de carga para cálculos de espín polarizado.

X kgen

Este programa genera una malla o arreglos de vectores k en la zona de Brillouin. En este se introduce un número de puntos que debe generar el programa.

X dstart

Este programa calcula una densidad de carga inicial para el ciclo SCF superponiendo las densidades atómicas generadas por el programa `xlstart`. El programa utiliza los valores de la expansión LM de los armónicos de la red y los coeficientes de Fourier de la densidad de carga en la región intersticial.

2.4.2 Cálculos de Campo Autoconsistente.

Terminados los cálculos de la inicialización comienza el proceso de autoconsistencia, el cual se realiza por medio de los programas principales. Se inicia un ciclo de autoconsistencia a partir de los datos generados en el ciclo de inicialización.

LAPW0

Genera el potencial debido a la densidad inicial obtenida en el programa `xdstart`. El programa calcula el potencial total como la suma del potencial de Coulomb y el potencial de intercambio y correlación utilizando la densidad electrónica total.

LAPW1

Este programa calcula por diagonalización los valores y vectores propios a partir del Hamiltoniano. En esta rutina es más largo el tiempo y el recurso de computacional.

LAPW2

Calcula las densidades de valencia a partir de los vectores propios y calcula la energía de Fermi. Las expansiones de las densidades de carga electrónica son calculadas en una representación acorde con las siguientes ecuaciones:

$$V(\vec{r}) = \sum_{lm}^{l_{\max}} V_{lm}(\vec{r}) Y_{lm}(\vec{r}), \text{ donde } \vec{r} \text{ dentro de región de la esfera atómica} \quad (3.23)$$

$$V\left(\begin{smallmatrix} \vec{r} \\ r \end{smallmatrix}\right) = \sum_K^{K_{\max}} V_K e^{i(\vec{k} + \vec{K}) \cdot \vec{r}}, \vec{r} \text{ en la región intersticial.} \quad (3.24)$$

Para cada estado ocupado y para cada vector \vec{k} , luego se hace una integración para las correspondientes cargas parciales.

LCORE

Genera los estados de core y sus densidades de la región esférica del potencial generado. Además calcula los valores propios de core y la contribución al core a las fuerzas atómicas.

MIXER

Este programa halla un nuevo valor de la densidad electrónica tomando base a las densidades de los estados de core, semi-core y de valencia; para evitar inestabilidades en ciclo de auto consistencia se realiza el mezclado de las densidades nuevas y anterior.

2.4.3 Calculo de propiedades.

Las propiedades que se calculan con este paquete computacional son la densidad de estados y la estructura de bandas de energía, para lo cual se utilizan los siguientes programas: TETRA Y SPAGHETTI. Para estos dos cálculos se necesita definir la grilla de puntos \mathbf{K} en el espacio recíproco.

TETRA

Este programa calcula la densidad de estados (DOS) parcial y total por medio del método del tetraedro, para lo cual utiliza las cargas parciales generados por LAPW2.

SPAGHETTI

Se calcula y genera las gráficas de la estructuras de bandas de energía, a lo largo de caminos entre puntos de alta simetría en la primera zona de Brillouin, los cuales estos se definen previamente. En este proceso es conveniente introducir el valor encontrado de la energía de Fermi para graficar las bandas con la misma referencia con que lo hace el programa anterior con la (DOS).

No todos los programas de código computacional fueron aplicados en este trabajo, pero este mismo permite estudiar propiedades óptica, factores de estructuras de rayos X, espectros de emisión y absorción de rayos X, densidades de cargas en planos específicos de un cristal, y otras.

3. Condiciones de cálculo del compuesto $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$.

En este capítulo se describen las celdas unitarias convencionales ZnS y NaCl usada en el estudio del compuesto $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ en las concentraciones de $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75$ y 1 de Sc. La concentración de $x = 0$ corresponde al compuesto binario GaP y con la concentración de $x = 1$ al ScP, los cuales corresponden a los compuestos binarios puros. Además se establecen las condiciones y la metodología para hallar la energía total.

3.1 Estructuras cristalinas.

Los estudios experimentales y cálculos teóricos reportados muestran que el compuesto binario GaP en su estado base cristaliza en la fase ZnS[16-17] (Ver tabla 4.1), y con la aplicación de una presión de 26GPa [21-22] puede experimentar una transición a la fase NaCl (Ver tabla 4.3). Con el compuesto binario ScP se ha reportado que estabiliza en la fase NaCl [25] (Ver tabla 4.4) y se predice por estudios teóricos de DFT, que puede tener una transición a la fase CsCl para una alta presión [16-17] . Por tal, el compuesto ternario estaría en algunas de las dos fases la ZnS y NaCl debido a la variación de Sc en el compuesto binario GaP, que es lo considerado en este trabajo de investigación.

Correspondiente a la fase ZnS, presenta una estructura cubica centrada en las caras (FCC), del grupo espacial (F43m) # 216. Hay cuatro moléculas de ZnS, por celda convencional, como muestra la figura 4.1 (a). La base de la celda primitiva consiste de un átomo de P (anión) y un catión (Ga o Sc). Cada átomo tiene cuatro átomos vecinos más cercanos del otro tipo, ubicada en el borde de un tetraedro regular. En la celda primitiva el átomo el Ga o Sc se localiza en la posición r_1 y r_2 el de P, como muestra la tabla 3.1.

Átomos	Posiciones
Ga o Sc	$r_1 = (0,0,0)$
P	$r_2 = (\frac{1}{4}a_1, \frac{1}{4}a_2, \frac{1}{4}a_3)$

Tabla 3.1. Posiciones de los átomos de la estructura (FCC) fase ZnS, donde a_1, a_2 y a_3 son los vectores primitivos de la red directa.

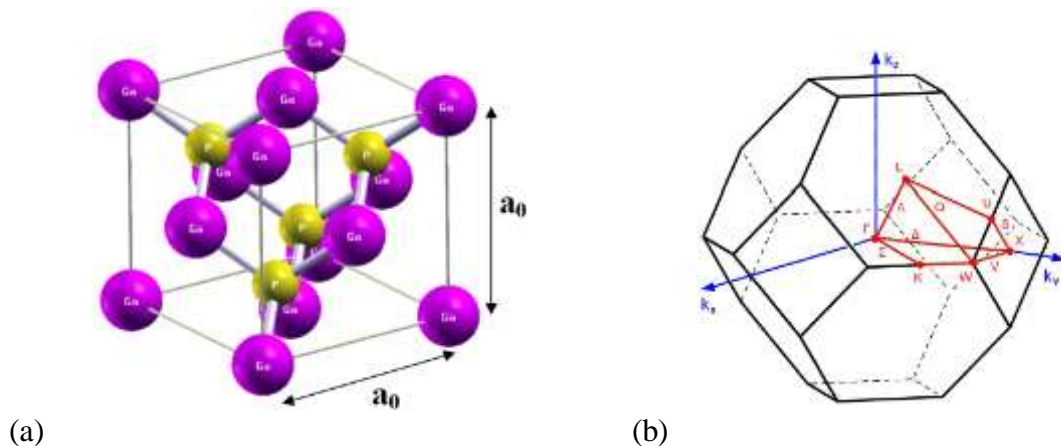


Figura 3.1. (a) Celda convencional para la estructura ZnS, en el compuesto GaP, (b) Zona de Brillouin para la estructura ZnS, en esta se presentan los puntos y los caminos de alta simetría de esta primera zona.

El espacio recíproco corresponde a la celda primitiva cubica centrada en el cuerpo y un octaedro truncado que corresponde a la primera zona de Brillouin, como muestra la figura 3.1 (b)

La estructura NaCl pertenece a una red cubica centrada en las caras (FCC), esta corresponde al grupo espacial (Fm3m) # 225. La base en la celda primitiva consiste en un átomo de P y catión de (Ga o Sc) separados por la mitad de la diagonal de una celda cubica unitaria convencional. Cada átomo tiene seis átomos vecinos del otro tipo y presenta una disposición alternada de P y Ga o Sc.

Existen cuatro moléculas de NaCl, en cada celda cubica unitaria convencional, como muestra la figura 3.2 (a) y en la celda primitiva el átomo el Ga o Sc se localiza en la posición r_1 y r_2 el de P, como muestra la tabla 3.2.

Átomos	Posiciones
Ga o Sc	$r_1 = (0,0,0)$
P	$r_2 = (\frac{1}{2}a_1, \frac{1}{2}a_2, \frac{1}{2}a_3)$

Tabla 3.2. Posiciones de los átomos de la estructura (FCC) fase NaCl, donde a_1 , a_2 y a_3 son los vectores primitivos de la red directa.

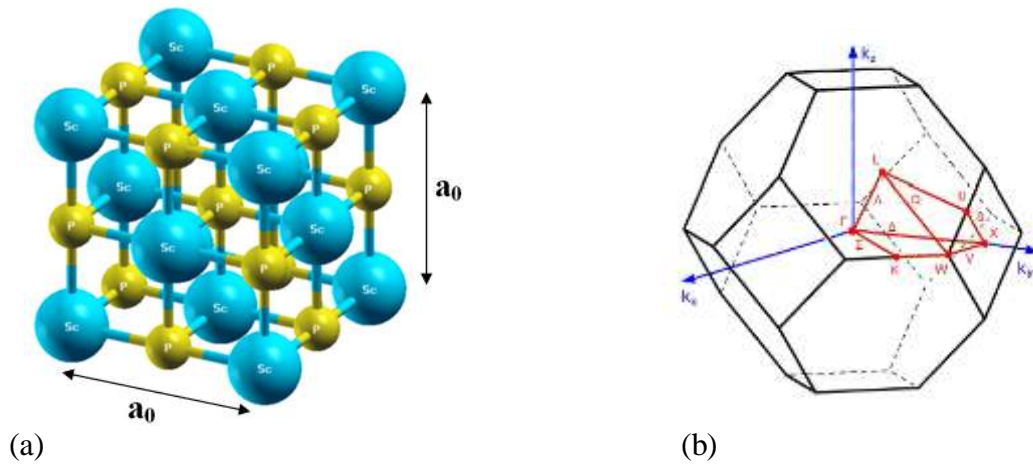


Figura 3.2. (a) Celda convencional para estructura NaCl, usando los cálculos de energía total para el compuesto ScP, (b) Primera zona de Brillouin para la estructura NaCl, en esta se muestran los puntos y los caminos de alta simetría.

En el espacio recíproco le corresponde una celda primitiva cubica centrada en el cuerpo y un octaedro truncado como primera zona de Brillouin, como muestra la figura 3.2 (b). Para la concentración de $x = 0.25, 0.5$ y 0.75 de Sc, la celda unitaria del compuesto $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ en la estructura ZnS es la celda unitaria convencional, mientras que en la fase NaCl es una celda tetragonal. Para la celda unitaria tetragonal se tomaron cuatro átomos que se obtuvo de la celda convencional NaCl. La celda unitaria tetragonal tiene los lados de las bases iguales entre si pero más pequeños que el parámetro de la celda convencional NaCl, la altura corresponde al parámetro de red mencionado. En esta celda se cumplen las relaciones $a = a_0/\sqrt{2}$ y $c = a_0$, donde $c/a = \sqrt{2}$, donde el parámetro a corresponde a un largo de la base en el plano xy de la celda presentada en la figura 3.3 y c es el parámetro a lo largo del eje z , mientras que a_0 es la constante de red de la celda convencional NaCl. Para la celda unitaria tetragonal de cuatro átomos contiene una molécula GaP y ScP.

Átomos	Posiciones
Sc	$r_1 = (0,0,\frac{1}{2}a_3)$
Ga	$r_2 = (\frac{1}{2}a_1,\frac{1}{2}a_2,0)$
P	$r_3 = (0,0,0)$
P	$r_4 = (\frac{1}{2}a_1,\frac{1}{2}a_2,\frac{1}{4}a_3)$

Tabla 3.3-Posiciones de los átomos de la celda tetragonal de cuatro átomos.

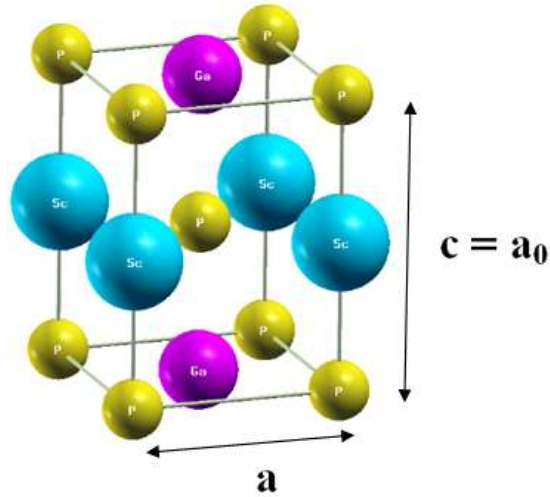


Figura 3.3. Celda unitaria tetragonal de cuatro átomos para el compuesto ternario con $x = 0.5$ de Sc en la fase NaCl.

En la celda unitaria, el átomo de Sc se localiza en r_1 , Ga en r_2 , y P en las otras posiciones como muestra la tabla 3.3.

En la variación del Sc en $x = 0.25$ y $x = 0.75$, se construye una celda tetragonal de ocho átomos en la estructura NaCl, para fase la ZnS las concentraciones se hacen en la misma celda convencional. Para obtener la celda tetragonal de ocho átomos se apilan dos celda de cuatro átomos también tetragonales en la dirección del eje z, resultando una supercelda de ocho átomos. Esta celda resultante conserva su geometría tetragonal con el doble del parámetro de la celda convencional de la estructura cloruro de sodio, equivalente a la altura de la supercelda, las condiciones son: $c' = 2c = 2a_0$, por tal la razón $c' / a = 2c / a = 2\sqrt{2}$.

La figura 3.4(a) muestra la supercelda de ocho átomos con una concentración de Sc del 25% y en la figura 3.4 (b) con una concentración de 50%. En la supercelda de la figura 3.4 (b) se tiene cuatro moléculas de GaP y cuatro ScP, esta celda pertenece al grupo espacial $P4/mmm$ (# 123). Para la celda tetragonal de cuatro (figura 3.3) y ocho átomos, la celda primitiva del espacio recíproco es un tetraedro simple y la primera zona irreducible de la red recíproca es un prisma, como muestra la figura 3.4 (c). En otros trabajos, se han usado estas superceldas para estudiar las propiedades de los compuestos ScGaN [43] y ScInN [10].

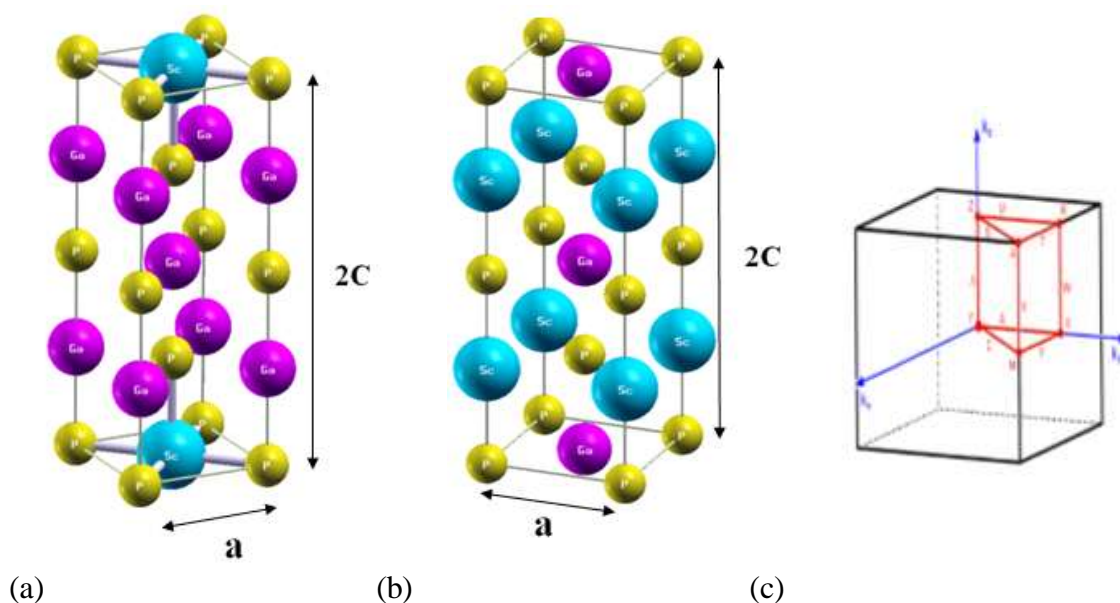


Figura 3.4. (a) Supercelda tetragonal de ocho átomos para el compuesto ternario con $x = 0.25$ de Sc en la fase NaCl, (b) Supercelda tetragonal con $x = 0.5$ de Sc, (c) Puntos y caminos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal.

En la celda tetragonal para la concentración de $x = 0.5$, el átomo de Sc se localiza en r_1, r_2 ; Ga en r_3, r_4 y P en las otras posiciones con muestra la tabla 3.4.

Átomos	Posiciones
Sc	$r_1 = (0,0,\frac{3}{4}a_3)$
Sc	$r_2 = (0,0,\frac{1}{4}a_3)$
Ga	$r_3 = (\frac{1}{2}a_1,\frac{1}{2}a_2,0)$
Ga	$r_4 = (\frac{1}{2}a_1,\frac{1}{2}a_2,\frac{1}{2}a_3)$
P	$r_5 = (0,0,0)$
P	$r_6 = (\frac{1}{2}a_1,\frac{1}{2}a_2,\frac{3}{4}a_3)$
P	$r_7 = (0,0,\frac{1}{2}a_3)$
P	$r_8 = (\frac{1}{2}a_1,\frac{1}{2}a_2,\frac{1}{4}a_3)$

Tabla 3.4. Posiciones de los átomos de la supercelda tetragonal de ocho átomos.

Para fase ZnS la concentración de $x = 0.25$ y $x = 0.5$ de Sc se construye en la celda cubica centrada en las caras con ocho átomos, como muestran las figuras 3.5 (a) y figura 3.5 (b). La celda primitiva en el espacio recíproco es también una celda cubica centrada en el cuerpo y un octaedro truncado en la primera zona de Brillouin, como muestra la figura 3.5(c).

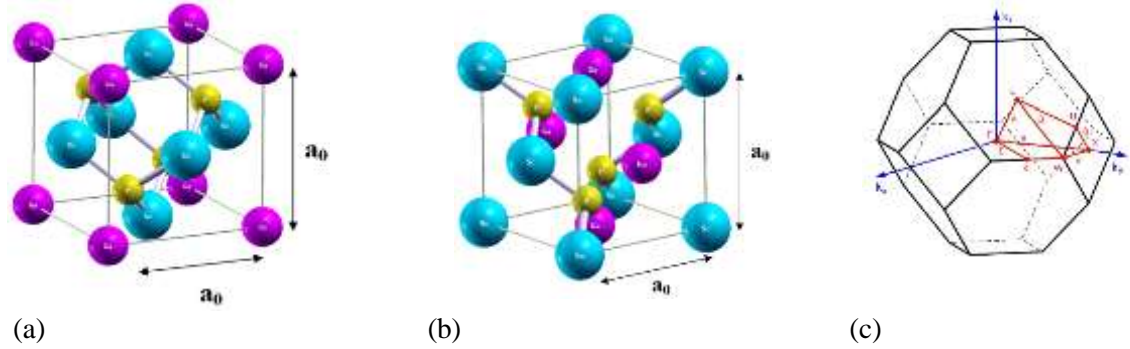


Figura 3.5. (a) Celda cubica convencional centrada en las caras (FCC) de ocho átomos para el compuesto ternario con $x = 0.25$ de Sc en la fase ZnS, (b) Celda cubica convencional (FCC) con $x = 0.5$ de Sc, (c) La zona de Brillouin para la estructura ZnS, se muestran los puntos y los caminos de alta simetría de esta primera zona.

En la celda cubica para la concentración de $x = 0.5$ del átomo de Sc se localiza en r_1, r_2 ; Ga en r_3, r_4 y el P en las otras posiciones con muestra la tabla 3.5.

Átomos	Posiciones
Sc	$r_1 = (0,0,0)$
Sc	$r_2 = (\frac{1}{2}a_1, \frac{1}{2}a_2, 0)$
Ga	$r_3 = (\frac{1}{2}a_1, 0, \frac{1}{2}a_3)$
Ga	$r_4 = (0, \frac{1}{2}a_2, \frac{1}{2}a_3)$
P	$r_5 = (\frac{1}{4}a_1, \frac{1}{4}a_2, \frac{1}{4}a_3)$
P	$r_6 = (\frac{3}{4}a_1, \frac{1}{2}a_2, \frac{3}{4}a_3)$
P	$r_7 = (\frac{3}{4}a_1, \frac{3}{4}a_2, \frac{1}{2}a_3)$
P	$r_8 = (\frac{1}{2}a_1, \frac{3}{4}a_2, \frac{3}{4}a_3)$

Tabla 3.5 Posiciones de los átomos de la estructura (FCC) del compuesto ternario con $x = 0.5$ de Sc, en la fase ZnS

3.2 Condiciones para el cálculo de la energía total.

El estudio de las propiedades de este material, se investigaron realizando cálculos de energía total y la estructura electrónica basados en la Teoría del Funcional Densidad. Inicialmente se realizaron los cálculos de las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos binarios puros GaP y ScP, en las fases ZnS y NaCl, respectivamente. Posteriormente se realizaron los mismos cálculos para el compuesto $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ con concentraciones de 25%, 50%, 75%, en las superceldas ordenadas tipos NaCl y ZnS.

Los compuestos que se estudiaron tienen átomos de Sc, Ga y P, sus respectivos números atómicos son 21, 31 y 15; en la tabla periódica están ubicados en los grupos IIIB, IIIA y VA, respectivamente, cuya configuración electrónica es la siguiente: para el Sc: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^1 4s^2$, el Ga: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$ y el P: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$.

Los cálculos de energía total se realizaron aplicando el método de Ondas planas Aumentadas y Linealizadas (LAPW), implementado con el código numérico Wien2k. Para el conocimiento de las propiedades estructurales, se determinó la energía de intercambio y correlación de los electrones para fase NaCl y ZnS, aplicando la Aproximación de Densidad Local (LDA) y la Aproximación de Gradiente Generalizado (GGA), con los potenciales PBE96 desarrollada por Perdew, Burke y Ernzerhof y el Wu-Cohen. El análisis de la transición de fase estructural también se considera las dos aproximaciones (LDA y GGA). Para las propiedades electrónicas en la fase NaCl, se utilizó el potencial W-Cohen, pero en la fase ZnS, la parametrización se realizó con el potencial de Engel-Vosko. Para los estados de valencia se incluyeron los electrones $3d$ del Ga, ya que estos electrones aportan a las propiedades electrónicas.

Dentro de las condiciones de calculo la energía de separación de los estados de valencia y de los estados de core fue de -7.0 Ry, el momento angular tomo un valor de $l_{max} = 10$ (Ecuación 3.22), para la expansión de función de onda dentro de las esferas atómicas. Para lograr la convergencia de los valores propios de la energía, las funciones de onda en la región intersticial se expanden en ondas planas hasta un valor de corte de 7.0 ($K_{max} \cdot R_{mt} = 7.0$), R_{mt} (Radio muffin-tin). Este valor de corte de ondas planas representa el producto de

mayor vector de la red recíproca, K_{\max} , en la base de Ondas Planas Aumentadas y Linealizadas, con un radio pequeño en la esfera atómica muffin-tin. En el criterio de convergencia para los ciclos auto consistentes fue de 0.0001Ry, donde el parámetro de mezclado para las densidades con valor de 0.2. En la expansión del potencial en la región intersticial, su condición fue $K_{\max} = 12$ (Ecuación 3.24). Para los valores de los radios muffin-tin, las esferas se acondicionaron, para evitar el traslapamiento de estas, con la variación de la distancia entre las esferas se cambia la convergencia teniendo en cuenta el tamaño de la base de ondas planas en la región intersticial.

Los valores de los radios muffin-tin para las esferas atómicas de Ga y P, se tomaron los valores de 1.95 bohr y 1.65 bohr respectivamente, para el compuesto binario GaP. Con el compuesto binario ScP se escogieron los valores 1.75 bohr y 1.65 bohr para los átomos de Sc y P respectivamente. Para la primera zona de Brillouin de las fases ZnS y NaCl de estos compuestos se utilizaron 116 y 72 puntos k en la región irreductible.

Para el compuesto ternario $Sc_xGa_{1-x}P$ en la concentración $x = 0.25$ en las estructuras de fases ZnS y NaCl, se usaron 64 y 12 puntos k, respectivamente, en la parte irreductible de la primera zona de Brillouin, para la concentración de $x = 0.5$ y $x = 0.75$, se utilizaron 64 y 12 puntos k para las fases ZnS y NaCl, respectivamente para región irreductible de la primera zona.

3.3 Metodología.

Las propiedades estructurales del estado base de cada compuesto se obtuvieron, realizando el cálculo de la energía total en función del volumen de la celda unitaria, la cual se obtiene la energía mínima de la estructura cristalina con respecto a los parámetros de red. Inicialmente se calculó la energía total para los compuestos binarios en la fase ZnS y NaCl, tomando un valor de referencia del parámetro de red a través del ciclo autoconsistente, en la cual se resuelven las ecuaciones de Kohn–Sham, de igual manera se hizo lo mismo con otras constantes de red de menor y mayor valor con respecto al parámetro de referencia. Se mantuvieron las posiciones atómicas relativas, lo cual indicaba un cambio del volumen de la celda por una expansión y compresión igual de la red cristalina. Los resultados que se

obtuvieron, construyeron las gráficas energía vs volumen dependiendo de la fase estructural.

Para las estructuras consideradas ZnS y NaCl, de compuestos GaP y ScP respectivamente, se ajustaron los puntos obtenidos de energía y volumen (E , V), en la ecuación de estado de Murnaghan [44].

$$E(V) = E(V_o) + \frac{B_o V_o}{B'_o} \left[\left(\frac{V_o}{V} \right)^{B'_o} + 1 \right] - \frac{B_o V_o}{B'_o - 1} \quad (4.1)$$

Con la ecuación se obtuvieron parámetros estructurales como (B_o) módulo de volumen, (V_o) el volumen de equilibrio y (B'_o) la derivada del módulo de volumen con respecto a la presión para el volumen de equilibrio y (E_o) la energía de equilibrio. Las magnitudes de estos parámetros se determinaron a presión cero.

La ecuación 4.1 abarca el ajuste de datos experimentales con altas presiones y el estudio de resultados teóricos con cálculos de primeros principios de la energía total, en este caso se obtiene la entalpía $H(p)$ a partir de la curva de energía en función del volumen $E(V)$, en las fases estructurales consideradas.

El módulo de volumen es la medida de rigidez de la estructura cristalina o la energía que se requiere para su deformación. Esta se expresa como el recíproco de la compresibilidad isotérmica [45] ($1/k$) y k que se define:

$$k = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (4.2)$$

Esta expresa el cambio relativo del volumen con respecto a los cambios de la presión, la temperatura T se mantiene constante, cuando se determina $\left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

Cuando se determinaron las energías mínimas de las curvas ajustadas para las estructuras ZnS y NaCl, se compararon para encontrar cual de la dos estructuras tienen mayor estabilidad. Las curvas de energía total vs volumen que se dibujan para cada compuesto binario, si las curvas se cortan en un punto correspondiente a un valor del volumen que es menor que el volumen de equilibrio de la estructura más estable, esto indica una transición de fase de la estructural. Al presentarse este caso, se traza una línea tangente común que indique el camino de la transición de las dos estructuras. Otra manera es por medio de las curvas de Entalpia $H(p)$ vs volumen y determinar la intersección de las curvas, que corresponde a la presión de transición de una fase a otra. Donde $H(P) = E + pV$, que corresponde al resultado de la energía de Gibbs ($G = E + pV - Ts$) para las fases consideradas si la temperatura está a cero grados kelvin ($T = 0^\circ\text{K}$). La ecuación 4.3 permite obtener esta presión.

$$p(V) = \frac{B_0}{B'_0} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} - 1 \right] \quad (4.3)$$

Para esta expresión se establece que $p(V) = - \left(\frac{\partial E(V)}{\partial V} \right)$

con la cual se obtiene el volumen en función de la presión $V(p)$.

Para las fases NaCl y ZnS del compuesto ternario $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$, en las concentraciones de 25%, 50% y 75% de Sc, se hizo la optimización del volumen de manera similar realizada en los compuestos binarios precursores. Con los parámetros del estado base del sistema, se calcularon la densidad de estados (DOS) total y parcial, y las estructuras de las bandas de energía, teniendo en cuenta los caminos de alta simetría de la región irreducible de la primera zona de Brillouin para cada fase considerada y concentración de Sc. De igual manera se realizaron estos cálculos para volúmenes diferentes a los de equilibrio antes y después de la transición de fase estructural. Los cálculos anteriores permiten analizar el cambio de las propiedades electrónicas relacionados con esta transición de fase estructural.

Los archivos de los datos que se tomaron de los archivos generados por el paquete numérico WIEN2K en los procesos de cálculo de (energía y volumen mínimo, entalpía y presión, DOS y estructura de bandas electrónicas) estos se llevaron al programa graficador (ORIGIN), el cual permitió obtener los gráficas y diagramas correspondientes a las estructuras presentadas.

4. Propiedades de los compuestos binarios GaP y ScP.

En este capítulo se presenta el análisis de las propiedades estructurales y electrónicas de los compuestos binarios GaP y ScP.

4.1 Propiedades del compuesto binario GaP.

Se presentan a continuación, los resultados para las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto binario GaP en las estructuras ZnS y NaCl.

4.1.1 Propiedades estructurales del GaP.

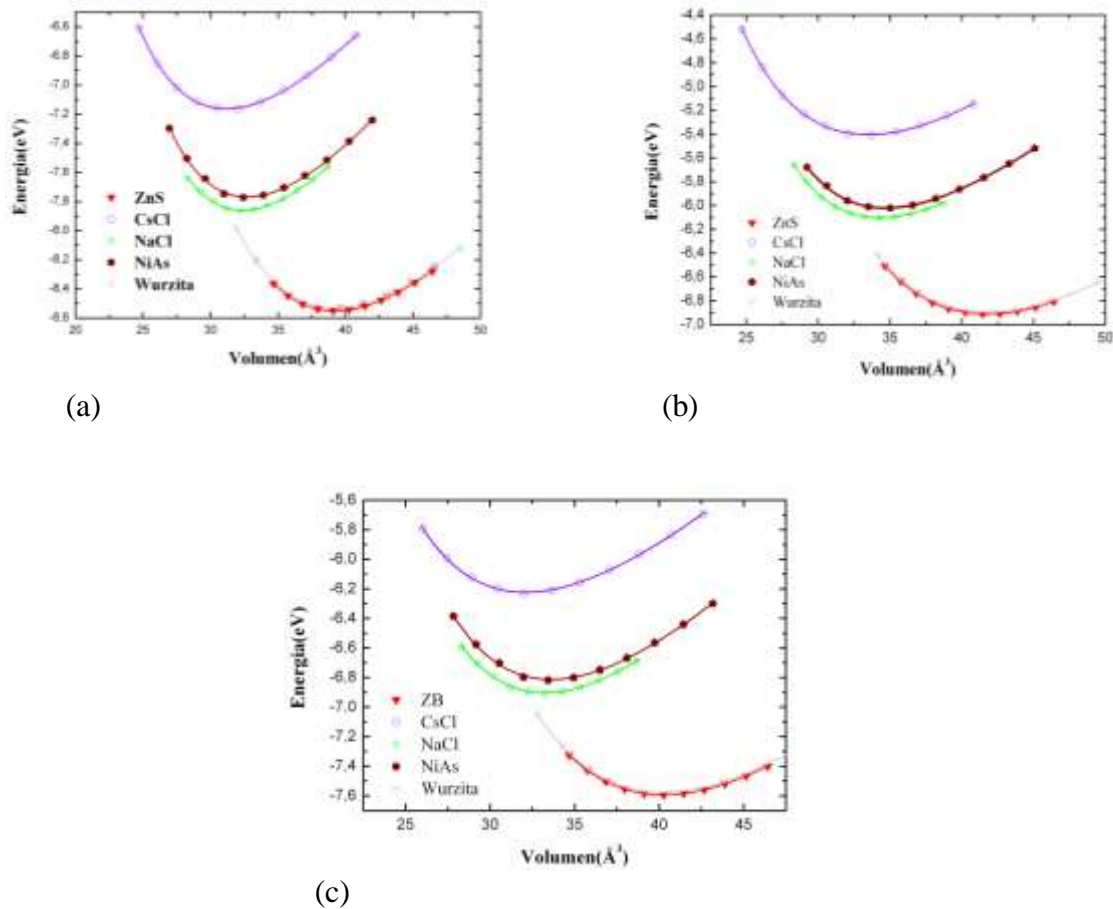


Figura 4.1. Energía versus volumen para las cinco estructuras de GaP, (a) LDA, (b) GGA con potencial PBE, (c) GGA con el potencial Wu-Cohen.

Primero se estudió el compuesto GaP en las estructuras: NaCl, CsCl, ZB, NiAs y Wurzita donde se analizan las propiedades estructurales usando la Teoría del Funcional de Densidad. Se resolvieron las ecuaciones de Kohn – Sham para distintos volúmenes, y se generó la curva característica EvsV. En la figura 4.1 se muestra la curva de energía contra volumen, para cada estructura considerada, con las aproximaciones LDA, GGA con los potenciales PBE y Wu-Cohen. Se observa que la estructura más estable es la ZnS, ya que su valor de mínima energía es el más bajo de las estructuras examinadas.

La figura 4.1 muestra las curvas de energía vs Volumen, E (V), de las cinco fases estudiadas, las cuales están ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan (Ecuación 4.1). En la figura se observa que cada fase es metaestable ya que existe un mínimo local correspondiente a cada curva. La fase ZnS, es la más estable en los tres aproximaciones, donde el valor más bajo de la energía de cohesión en los potenciales LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen es -8,54 eV, -6,91eV y -7,59 eV, respectivamente.

ZnS						
		Presente Trabajo			Experimental	Otros trabajos
		LDA	GGA (PBE)	GGA (Wu - Cohen)		
GaP	a(Å)	5.393	5.507	5.440	5.450 [a], 5.451[b], 5.447[l]	5.398 [c], 5.512[d], 5.338[e], 5.322[f], 5.560[g],5.488 [h] 5.411[i], 5.358 [l],5.52[k]
	c(Å)	5.393	5.507	5.440	5.450[a], 5.451[b] 5.447[l]	5.398 [c], 5.512[d], 5.338[e] 5.322[f], 5.560[g], 5.488 [h] 5.411[i], 5.358 [j], 5.52[k], 5.50[n], 5.386[ñ]
	c/a	1	1	1	--	--
	u	--	--	--	--	--
	B(GPa)	89.33	76.41	84.43	91 [a],88[b] , 91 [l], 87[ll], 88,7 [m]	91[c], 76[d], 98[e], 92[f], 95[g], 85[h], 90[i], 98[j], 78.35[k], 77.21[n], 86.8[ñ], 76.51 [o]
	B´	4.64	4.31	4.46	--	4.76 [c], 4.60[d], 4.34[f] 4.20[i], 4.27[k], 4.88[n], 4.00[ñ], 4.30 [o]
	E ₀ (eV)	-8.54	- 6.91	-7.59	-7.30 [a]	-8.70 [c], 7.06[d]

Tabla 4.1. Propiedades estructurales del GaP en la fase ZnS. ^a Ref [16 - 17], ^b Ref [46 - 47], ^c Ref [16], ^dRef[16],^eRef [48], ^fRef [49], ^gRef [50], ^h Ref [38], ⁱRef [51]^j Ref [52], ^k Ref [28], ^l Ref [53], ^{ll} Ref [54,55], ^m Ref [56], ⁿ Ref [23], ^ñ Ref [23, 56], ^o Ref [57]

En la tabla 4.1 se muestran los parámetros estructurales del GaP, en su fase más estable, con los potenciales LDA, PBE y WC para la energía de intercambio y correlación y se comparan los resultados con los datos experimentales y trabajos teóricos reportados recientemente. Los parámetros estructurales calculados para el GaP, en la fase ZnS, como muestra la tabla 5.1 son el parámetro de red, el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de volumen B_0 , la derivada del modulo de de volumen y la energía mínima, correspondiente al volumen de equilibrio.

El parámetro de red encontrado de la estructura ZnS con las aproximaciones LDA es ($a = 5.393 \text{ \AA}$), GGA-PBE ($a = 5.507 \text{ \AA}$) y el GGA-Wu-Cohen con ($a = 5.440 \text{ \AA}$). Los resultados muestran que la aproximación GGA, aplicando el potencial Wu-Cohen, sub-estima el valor de la constante de red, pero es muy cercano al valor experimental, ($a = 5.450 \text{ \AA}$) [17]. Con respecto al módulo de volumen, el valor calculado que se aproxima más al valor experimental, se obtuvo con la aproximación LDA, cuyo valor es $B_0 = 89.33 \text{ GPa}$, comparado con el primer valor de referencia $B_0 = 91 \text{ GPa}$ [16-17], el obtenido en este trabajo, lo sub-estima y con respecto al segundo valor experimental $B_0 = 88 \text{ GPa}$ [46-47], lo sobre-estima un poco. Para esta estructura el módulo de volumen comparándolo con el módulo de volumen del diamante, cuyo valor es $B_0 = 442 \text{ GPa}$ [55], indica que el material, es poco rígido.

En la tabla 4.2 se muestran los parámetros estructurales del GaP en la fase NaCl en las tres aproximaciones, siendo esta, la otra fase considerada en este estudio.

NaCl					
		Presente Trabajo			Otros trabajos
		LDA	GGA (PBE)	GGA (Wu - Cohen)	
GaP	a(Å)	5.393	5.507	5.104	5.165[a], 5.160[b]
	c(Å)	5.393	5.507	5.104	5.165[a], 5.160[b]
	c/a	1	1	1	
	u	--	--	--	--
	B(GPa)	89.33	76.41	102.27	87.3[a], 87.59[b]
	B'	4.64	4.31	4.49	3.78[a], 4.54[b]
	E₀(eV)	-8.54	- 6.91	-6.90	

Tabla 4.2. Propiedades estructurales del GaP en la fase NaCl. ^aRef [47], ^b Ref [48]

Los valores encontrados se comparan con otros trabajos teóricos. En la literatura hasta el momento no se tiene reportes experimentales en esta fase.

En la figura 4.1, se observa que la curva de energía vs volumen correspondiente a la estructura ZnS tiene la posibilidad de cruzar con la NaCl, donde el volumen de equilibrio es menor que la estructura ZnS, indicando una posible transición de fase de alta presión.

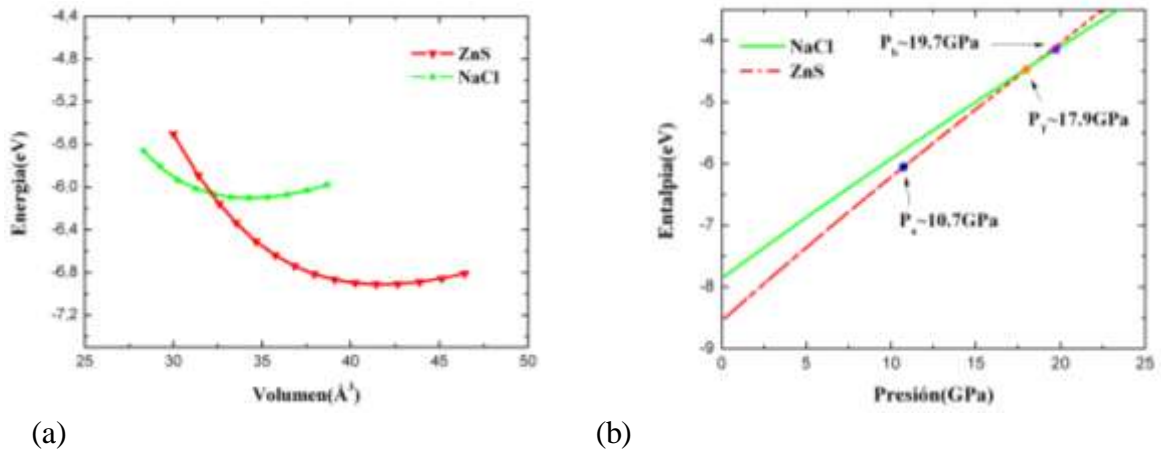


Figura 4.2. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el GaP en las fases ZnS y NaCl aplicando LDA (b) Entalpía en función de la presión para el GaP en la fase ZnS y en la posible fase NaCl con una presión de transición de $\sim 17.9 \text{ GPa}$.

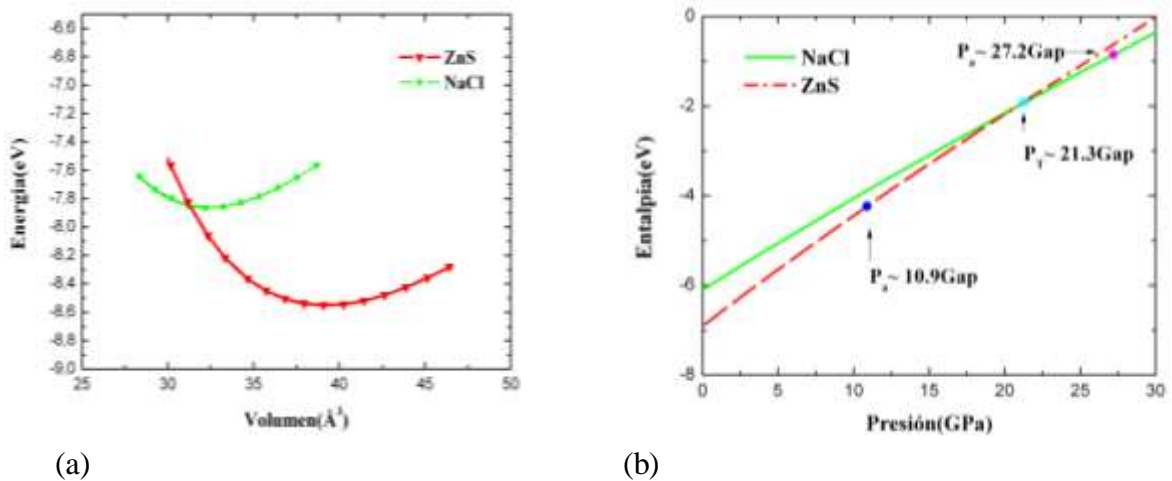


Figura 4.3. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el GaP en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-PBE (b) Entalpía en función de la presión para el GaP en la fase ZnS y en la posible fase NaCl con una presión de transición de $\sim 21.3 \text{ GPa}$.

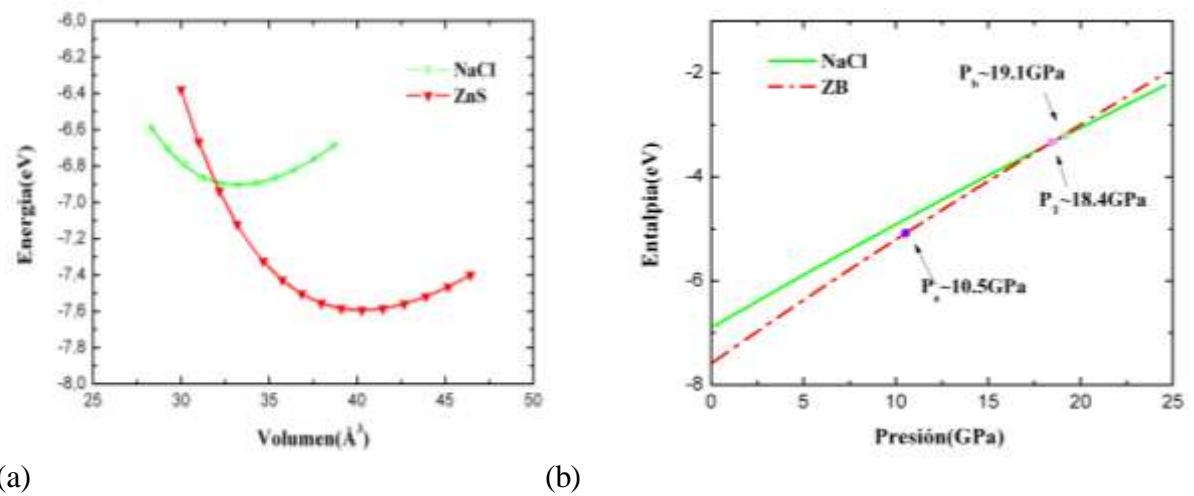


Figura 4.4. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el GaP en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-Wu-Cohen. (b) Entalpia en función de la presión para el GaP en la fase ZnS y en la posible fase NaCl con una presión de transición de $\sim 18.4 \text{ GPa}$.

Para la aproximación GGA con el potencial de Wu-Cohen, el parámetro de red encontrado es muy cercano con el valor experimental, la diferencia de energía entre estas dos fases es de $\sim 0.69 \text{ eV/unidad}$, en estas condiciones se puede aplicar una presión externa para inducir el cambio de fase.

Presión de transición de la fase ZnS a NaCl.				
LDA	Presente trabajo		Experimental	Otros trabajos
	GGA (PBE)	GGA (Wu –Cohen)		
17.9GPa	21.3GPa	18.4GPa	26 GPa[a], 24 \pm 0.3GPa[d], 21.5 \pm 0.8GPa [e], 22 GPa [f]	18.3GPa[b], 22.1 GPa[c], 21.9GPa [g], 18.8 GPa [h], 24.8GPa [h], 21.7 GPa [i]

Tabla 4.3. Valores de las presión de transición en las tres potenciales LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen. ^a Ref [21,22], ^b Ref [52], ^c Ref [22], ^d Ref [59], ^e Ref [60], ^f Ref [61], ^g Ref [47], ^h Ref [49], ⁱ Ref [50]

En las figuras 4.2(a), 4.3(a) y 4.4(a), las curvas extrapoladas de la estructura ZnS, muestran el cruce con la curva de la estructura NaCl, indicando la transición de fase de alta presión. En las figuras 4.2 (b), fig 4.3 (b) y fig 4.4 (b) se sobreponen las curvas de entalpia en función de la presión, obteniendo un valor de presión de transición de ($P_T \sim 17.9 \text{ GPa}$), con la aproximación LDA, ($P_T \sim 21.3 \text{ GPa}$) con GGA – PBE y, ($P_T \sim 18.4 \text{ GPa}$) con la aproximación GGA - W- Cohen, indicando la transición de fase de ZnS a NaCl.

Para la aproximación GGA–Wu–Cohen, en el proceso de transición de fase hay una reducción del volumen de 17.42%. En la literatura, se ha reportado valores experimentales de esta transición de fase del GaP de ZnS a NaCl, los cuales se presentan en la tabla 4.3. El valor encontrado con el potencial Wu – Cohen subestima estos valores experimentales, pero son más cercanos con el potencial PBE a los valores de 21.5 GPa [60] y 22 GPa [61].

En la tabla 4.3 se muestran los valores de las presiones de transición de los tres potenciales comparados con los valores experimentales y otros trabajos. La figuras 4.2 (b), 5.3 (b) y 5.4 (b) también se observa que antes de la transición de fase, el valor más bajo de la entalpia correspondiente a la fase ZnS, indicando una estabilidad relativa de esta fase, en ese rango de presiones ($p < P_T$) y después de la transición ($p > P_T$), la entalpia más baja corresponde a la fase NaCl. Los puntos señalados en la gráfica corresponden a:

- (P_a) una presión anterior a la transición de fase a NaCl ($P_a < P_T$).
- (P_b) una presión posterior a la transición de fase a NaCl ($P_b > P_T$).

En la siguiente parte se presentan los resultados de estas dos condiciones y las condiciones de volumen de equilibrio ($P = 0$), de las propiedades electrónicas para las fases consideradas.

4.1.2 Propiedades electrónicas del GaP.

A continuación se muestran los resultados de las densidad de estados (DOS) y la estructura de bandas del GaP en la fase NaCl, con la aproximación GGA-Wu-Cohen, correspondiente a su volumen de equilibrio cero y en una presión mayor a la de presión transición ($P > P_T$).

Densidad de estados y bandas de GaP en la fase NaCl a $P = 0$.

La figura 4.5 (b) representa la densidad de estados de la estructura a presión cero. En esta se muestran las curvas de las densidades de estado total y parcial de los orbitales de los

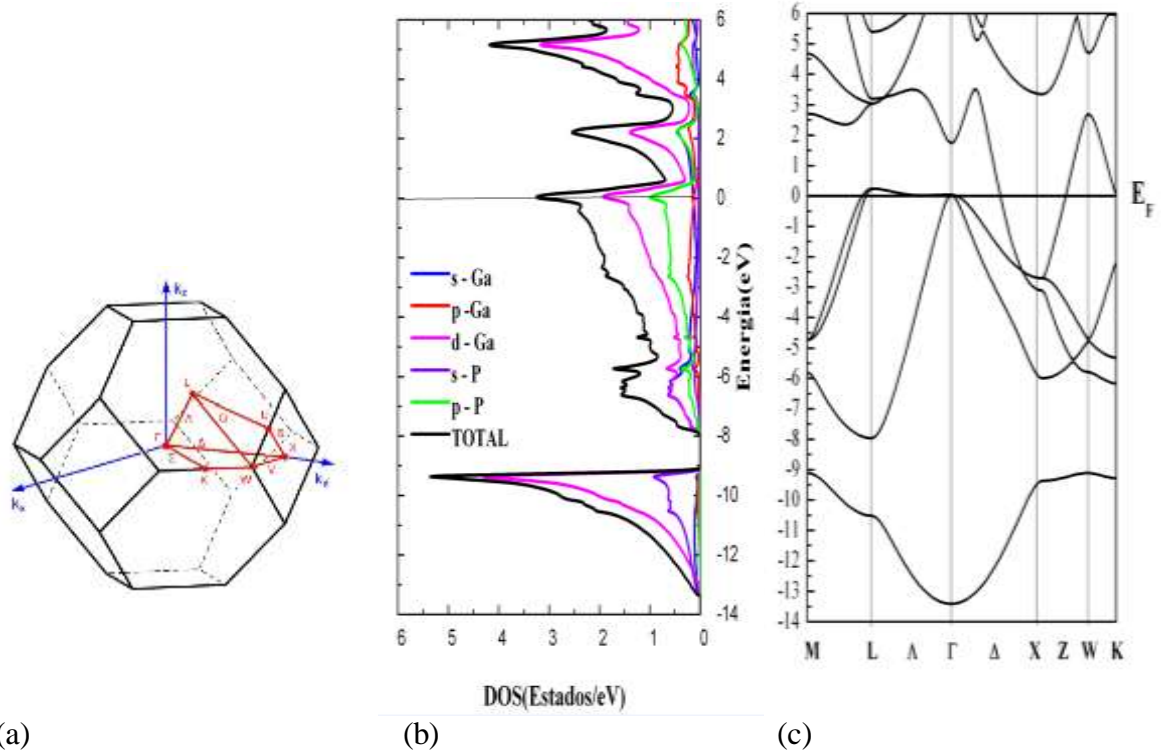


Figura 4.5. (a) La primera zona de Brillouin para la estructura NaCl. (b) Densidad de Estados en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio. (c) Estructura de bandas del GaP en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.

átomos Ga y P. Las densidades presentan dos regiones, la primera es una región profunda por debajo de los ~ -9 eV, constituidos por los electrones del orbital d del Ga, una contribución menor lo hacen los electrones del orbital s -P. Esta región presenta un ancho de banda aproximadamente de 4 eV. En la región de valencia hay una pequeña brecha de energía aproximadamente de 1 eV. La segunda región está comprendida en el intervalo de -8 y 6 eV, muestra la contribución de los electrones d -Ga en la región de valencia y pasando el nivel de Fermi, llegando a la región de conducción. En el intervalo de 4 eV y 6 eV se muestran los picos más altos por los electrones de este orbital, también se presenta picos más pequeños en el nivel de Fermi y alrededor de los -1 eV. Los electrones del orbital p del P, de acuerdo a la figura 4.5 (b) contribuyen de manera continua en el mismo intervalo de energía, los picos más altos están en el nivel de Fermi y también alrededor de los -1 eV.

Entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no se presenta una brecha de energía, esto confirma un comportamiento metálico del material; se observa que en el inferior de la banda de valencia y el borde superior de la banda de conducción, se encuentran los orbitales *d*-Ga, los más localizados y responsables de las transiciones entre bandas, además estos electrones son los que contribuyen a la conducción eléctrica del material.

Con el análisis de la figura 4.5(c), que corresponde a la estructura de bandas, se describen también propiedades electrónicas, teniendo en cuenta algunos caminos de la alta simetría de la Primera Zona de Brillouin de la figura 5.4(a).

La figura 4.5(c) muestra la estructura de bandas de energía del GaP en la fase NaCl en su volumen de equilibrio. Relacionando esta figura 4.5(c) con la 4.5 (b) que corresponde a la densidad de estados, se verifica el ancho de región de valencia, se presenta una banda de ancho de 4 eV, donde hay electrones *d*-Ga y del *s*-P, los más localizados son los del *d*-Ga y bandas correspondientes a este mismo ancho de banda. Entre el intervalo de $\sim -9,2$ eV y ~ 8 eV no se presentan bandas, correspondiente a una pequeña brecha de energía en la zona de valencia.

La banda de ancho de ~ 14 eV presentan bandas de energía de los electrones en los orbitales *d*-Ga, *p*-P, *p*-Ga y *s*-P; pasando de la banda de valencia a la banda de conducción, esto confirma con el gráfico de bandas el carácter metálico del material.

Densidad de estados y bandas de GaP en la fase NaCl a $P > P_T$.

La figura 4.6 (b), corresponde a la densidad de estados del GaP en su estado base en la estructura NaCl en el volumen de 32.21 \AA^3 , donde la estructura experimenta una presión de 19.1 GPa. La figura muestra un ensanchamiento de las regiones de las densidades de estados, debido a la fuerte interacción de los átomos de Ga y P, por la variación de la distancia entre los primeros vecinos debido al aumento de la presión.

Haciendo la comparación con la figura 4.4 (b), por debajo del nivel de Fermi de los orbitales d -Ga y s -P tuvo un aumento de ~ 0.2 eV, que paso de ~ 4 eV en condiciones de equilibrio ($P = 0$) hasta un ancho de ~ 4.2 eV con una presión de 19.1GPa. La segunda región de la valencia también tiene un aumento de ~ 0.2 eV, en el mismo cambio de presión, por tal la reducción de la brecha de energía intrabanda, en el mismo orden de energía.

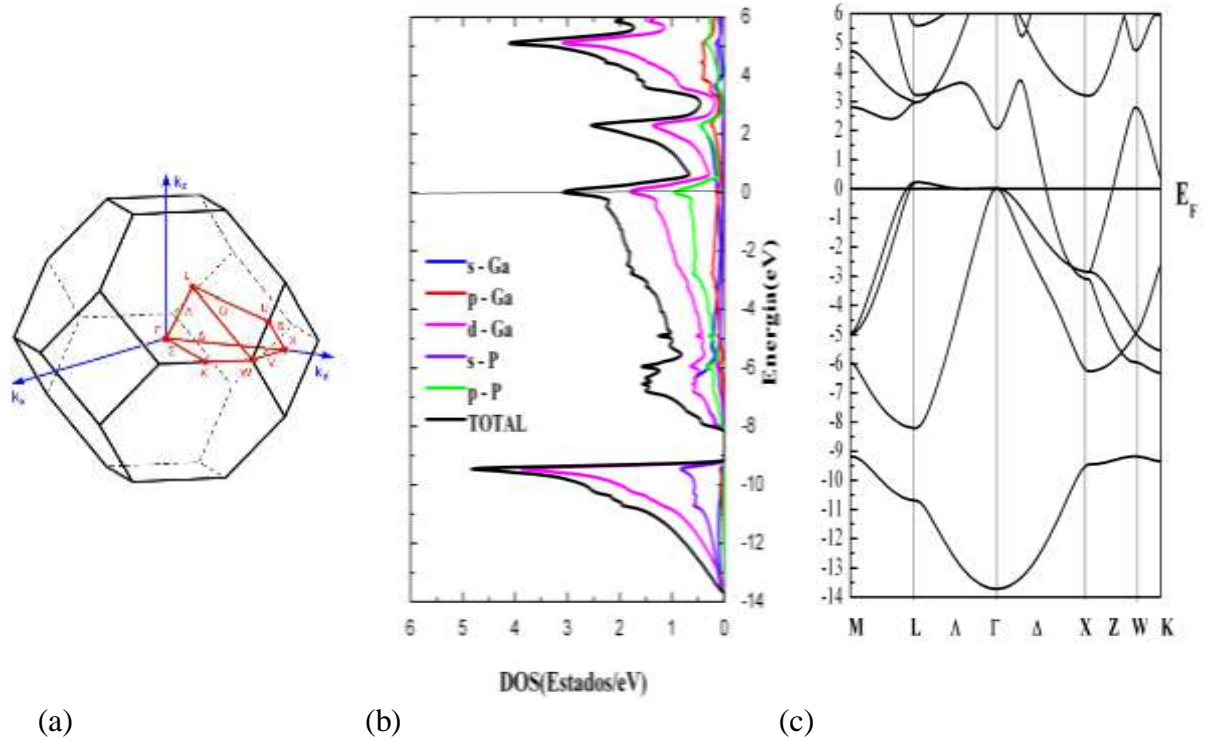


Figura 4.6. (a) La primera zona de Brillouin para la estructura NaCl. (b) Densidad de Estados en fase NaCl en condiciones posteriores a la transición de fase estructural ($P > P_T$). (c) Estructura de bandas del GaP en fase NaCl en condiciones posteriores a la transición de fase estructural ($P > P_T$).

También en la banda de conducción hay una variación similar, como la descripción de la región de valencia. Entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción no hay brecha de energía, confirmando el carácter metálico del material en esta fase.

La figura 4.6(c), muestra la estructura de bandas del GaP en la fase estructural NaCl después de la transición de fase estructural a una alta presión, se observa que hay bandas

que pasa de la banda de la valencia a la banda de conducción, confirmado en la figura 4.6 (c) de la densidad de estados e indicando el carácter metálico del material.

El ancho de banda en la región de valencia mostrado en la figura de densidad de estados, se confirma en la figura que representa la estructura de bandas de energía. En la región profunda de la banda de valencia, se muestran los estados localizados *d*-Ga en una de energía de ~ 0.5 eV. En la región comprendida entre ~ 8.1 eV y el nivel de Fermi, se muestran la dispersión de los estados *d*-Ga y *p*-P, donde algunos se enlazan en el punto Γ en nivel de Fermi y el punto X aproximadamente -3.0 eV.

Densidad de Estados y estructura de bandas del GaP en la fase ZnS.

Para terminar el análisis de los efectos por la aplicación de presión externa en el GaP, en la fase ZnS, se aplicó la aproximación GGA con el potencial Engel-Vosco, donde el compuesto binario en esta fase, es un material semiconductor. En esta parte se describe la densidad de estados y la estructura de bandas a presión cero y en una presión menor que la presión de transición ($P < P_T$).

Densidad de Estados y estructura de bandas del GaP en la fase ZnS a $P = 0$.

La figura 4.7 (b) muestra la densidad de estados del GaP, en la fase ZnS a una presión cero. El cero de la energía se ha colocado en el nivel de Fermi y se ha establecido que por debajo de este nivel esta la banda de valencia y por encima la banda de conducción.

Esta figura muestra las curvas correspondientes a la densidad de estados total y la densidad de estados por orbitales de cada átomo que conforman el compuesto binario. Las densidades presentan tres regiones; la primera es una región profunda por debajo de los ~ 10 eV constituido por la presencia principal por los electrones de los orbitales *d*-Ga, una contribución menor correspondiente a los electrones *p*-P y *s*-Ga; la segunda región por

debajo del nivel Fermi, tiene un ancho de aproximadamente de 7 eV. Aparece un pico por debajo de -6 eV formado por los electrones del orbital s -Ga, en la misma región se constituye otro pico alrededor de -1 eV, conformado por electrones del d del mismo átomo; se aprecia un pico más bajo alrededor de los -4 eV, constituidos por los electrones del mismo orbital.

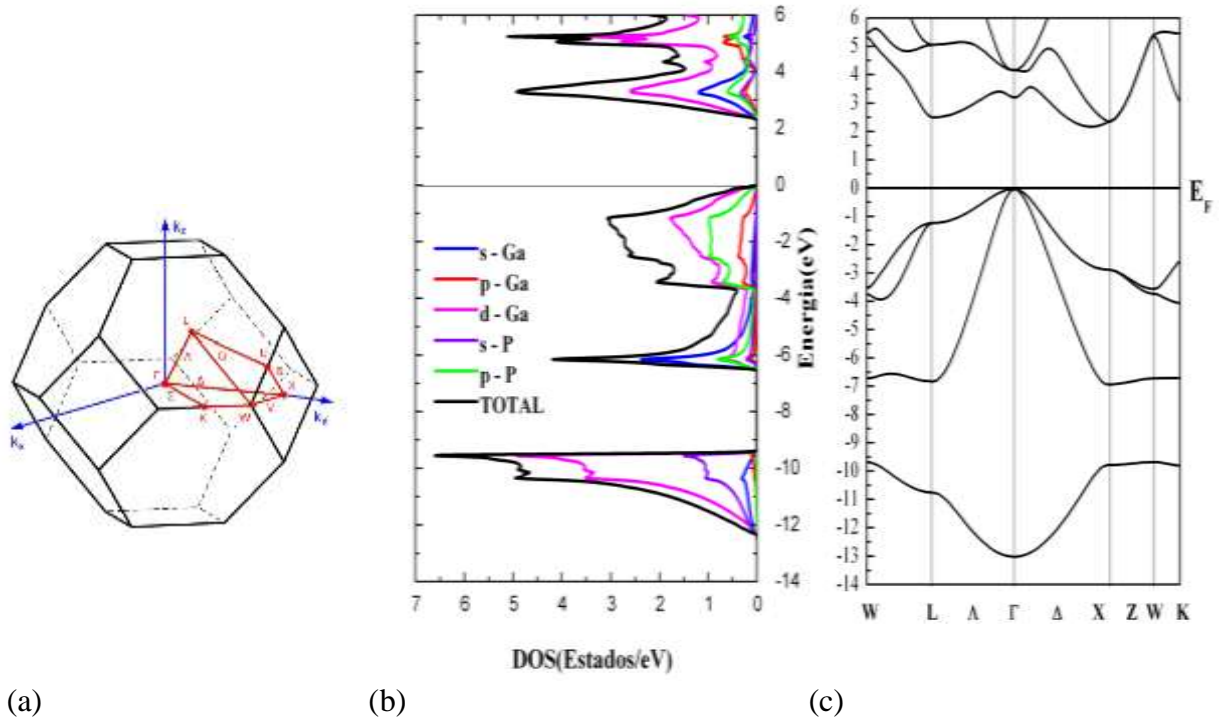


Figura 4.7. (a) La primera zona de Brillouin para la estructura ZnS. (b) Densidad de Estados en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio. (c) Estructura de bandas del GaP en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.

Los electrones del orbital p -P, también hacen pequeñas contribuciones en la región de valencia con un pico alrededor de -1eV, otro en los -3eV; uno más bajo alrededor del -4eV y un último más bajo que este alrededor de los -6eV. También los electrones del orbital p -Ga, aportan estados en esta misma ventana de energía, con una menor contribución de los orbitales s -P. El resultado muestra que en la región de valencia hay una hibridación entre los orbitales p -P y d -Ga, ya que ambas densidades parciales son muy similares.

Por encima del nivel de Fermi hay una brecha de energía, esto confirma que el material en esta fase es un semiconductor. Después de la brecha de energía esta la tercera región ya antes mencionada, en esta aparecen tres picos formados por los electrones del orbital d -Ga.

Un primer pico esta alrededor 5 eV por encima del nivel de Fermi, otro más bajo alrededor del 3eV y el ultimo, el más bajo de los tres alrededor de los 6eV. Esto muestra la gran contribución de estos electrones a la región de conducción.

En esta misma región hay un pico alrededor de los 3.5eV formado por los electrones del orbital *s*-Ga. También los electrones de los orbitales *p*-P y los de los orbitales *p*-Ga contribuyen a esta región, donde aparecen pequeños picos alrededor de los 3.5eV y los 5 eV. La contribución de los orbitales *s*-P es menor. El resultado muestra que la región de conducción hay hibridación de los orbitales *p*-P y los del *p*-Ga, también hay hibridación con los orbitales *s*-P y los del *p*-Ga, ya que sus densidades tienen formas similares a la ventana de energía.

Parte del análisis de las propiedades electrónicas del GaP en la fase ZnS, corresponde al estudio de la estructura de bandas de energías. La figura 4.7(c), muestra las estructuras de bandas del GaP en fase ZnS a presión cero o volumen de equilibrio. Esta figura indica que en el eje vertical, la energía medida en eV y en el eje horizontal **k** a lo largo de algunas direcciones de alta simetría de la Primera Zona Brillouin de la figura 4.7(a).

La energía de Fermi se ha colocado en la energía de valor cero. Se muestra una brecha de energía prohibida fundamental indirecta, el máximo de la banda de valencia en el punto Γ y el mínimo de la banda de conducción en el punto Δ_{\min} . Los valores propios de Kohn-Sham con la aproximación GGA, con el potencial Engel-Vosco es muy cercana a la brecha de energía prohibida de los compuestos semiconductores, donde el comportamiento de las bandas es muy bueno. Estudios experimentales han reportados que la brecha de energía prohibida indirecta del GaP en la fase ZnS es de 2.35eV y el valor reportado en este trabajo, es ~ 2.32 eV.

La figura 4.7 (b) relacionada con la 4.7(c), verifica el ancho de la banda de en la zona de valencia. Se observa una banda de ancho de 3 eV donde los electrones *d*-Ga están localizados y mayor presencia con las otras bandas. La banda de $\sim -6,5$ eV es la banda mas ancha y se observa la presencia principal de los electrones de los orbitales *s* y *d* del Ga. La región de valencia profunda muestra una banda que corresponde al *d*-Ga. En la región comprendida entre los ~ -6.3 eV y nivel de Fermi se evidencia una dispersión de los estados

d-Ga y otros orbitales. También en la región comprendida entre los ~ 2.3 eV y 8 eV de la banda de conducción, se observa una dispersión de los orbitales *d*-Ga y los otros electrones.

Densidad de Estados y estructura de bandas del GaP en la fase ZnS a $P < P_T$.

La figura 4.8 (b) muestra la densidad de estados del GaP en el estado base con estructura ZnS en un volumen de 36.43 \AA^3 , para este volumen la estructura experimenta una presión de ~ 10.5 GPa. En la figura 4.8 (c) se observa un ensanchamiento en la región de las densidades, este ensanchamiento se debe a la fuerte interacción entre los átomos de Ga y P, originado por la disminución de la distancia entre primeros vecinos, efecto del aumento de la presión.

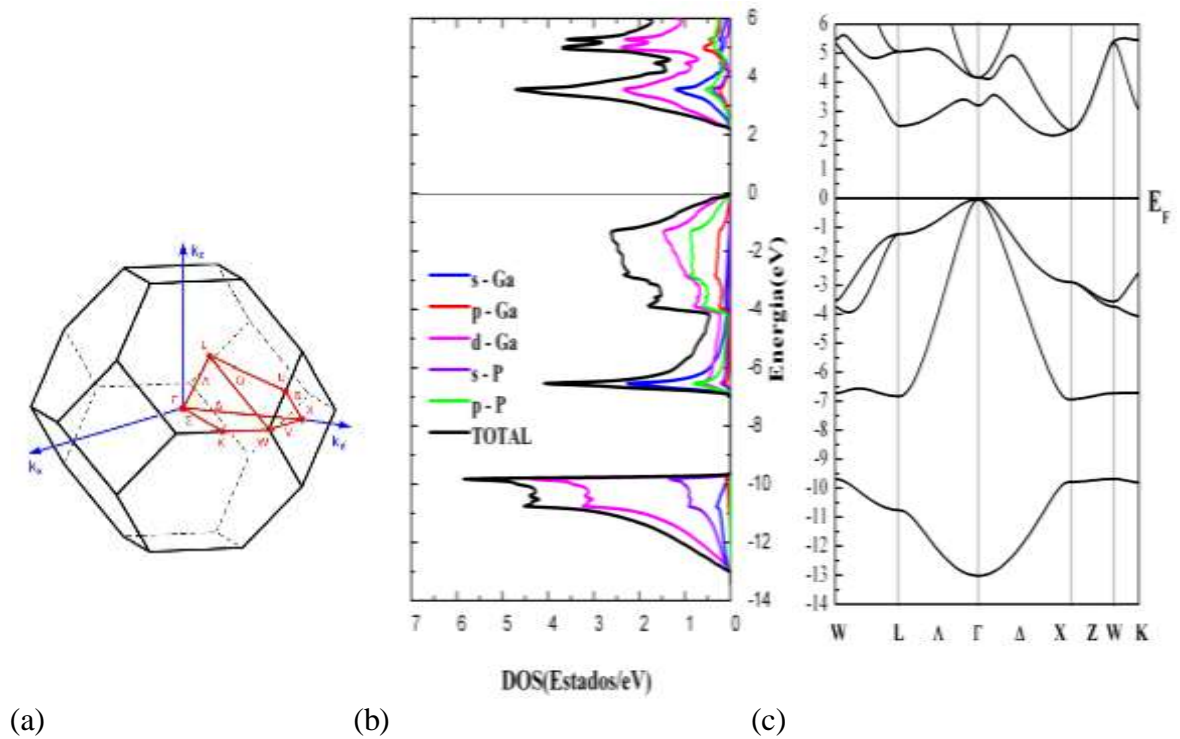


Figura 4.8 (a) La primera zona de Brillouin para la estructura ZnS (b) Densidad de Estados en fase ZnS en condiciones posteriores a la transición de fase estructural. ($P < P_T$). (c) Estructura de bandas del GaP en fase ZnS en condiciones posteriores a la transición de fase estructural. ($P < P_T$).

Comparando con la figura 4.7 (b), en la región profunda de la banda de valencia comprendida por los orbitales *d*-Ga, *s*-P y *s*-Ga, presenta una variación del ancho de banda de ~ 3 eV en una presión cero ($P = 0$), a un ancho de banda de ~ 3.5 eV con una presión de

10.5GPa. En la región de valencia cercana al nivel de Fermi también se presenta un ensanchamiento de ~ 6.7 eV a ~ 7 eV, en este mismo cambio de presión, esto como consecuencia la intrabanda de la región de valencia se reduzca.

Entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, se presenta la brecha de energía prohibida, confirmando, en las condiciones de volumen de equilibrio, donde el material en esta fase es un semiconductor. La brecha de energía se reduce de ~ 2.32 eV a ~ 2.16 eV esto debido que la banda de la región de conducción, también se ensancho ~ 0.16 eV; consecuencia del efecto de la presión.

La figura 4.8(c) corresponde a la estructura de bandas del GaP, en la fase ZnS a una presión de ~ 10.5 GPa, donde se observa una brecha de energía indirecta del punto Γ ha punto mínimo de Δ . Haciendo la comparación entre la figura 4.7(c) y 4.8(c), se observa que se reduce la brecha de energía ligeramente cuando aumenta la presión, incrementando la interacción entre los átomos de Ga y P.

Esto se verifica en ancho de las bandas que se muestran en la figura 4.8 (b) de la densidad de estados, donde aplicado presión, aumenta la interacción de los átomos del compuesto GaP, debido a la reducción del parámetro de red y produciendo el ancho de las bandas. En la región profunda de la banda de valencia se distinguen los estados *d*-Ga en una ventana de energía de ~ 1 eV. Entre los ~ -6.8 eV y el nivel de Fermi, se evidencia una dispersión de los estados *s*-Ga, con otros electrones, debido a la interacción de los átomos de Ga y P.

4.2 Compuesto binario ScP.

Se muestran a continuación los resultados que se obtuvieron de las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto binario ScP en las fases NaCl y ZnS con las celdas unitarias convencionales. El análisis de las propiedades se realizó en la fase NaCl, con la aproximación GGA Wu-Cohen y la fase ZnS con el GGA Engel-Vosko.

4.2.1 Propiedades estructurales del ScP.

La figura 4.9 muestra las curvas de energía total en función del volumen, E (V), con las aproximaciones LDA y GGA con los potenciales PBE y Wu-Cohen ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan (Ecuación 4.1), para las estructuras ZnS y NaCl. Las energías y volúmenes están dadas por formula unidad del ScP, hay una molécula de ScP en la celda unitaria de la fase ZnS y NaCl.

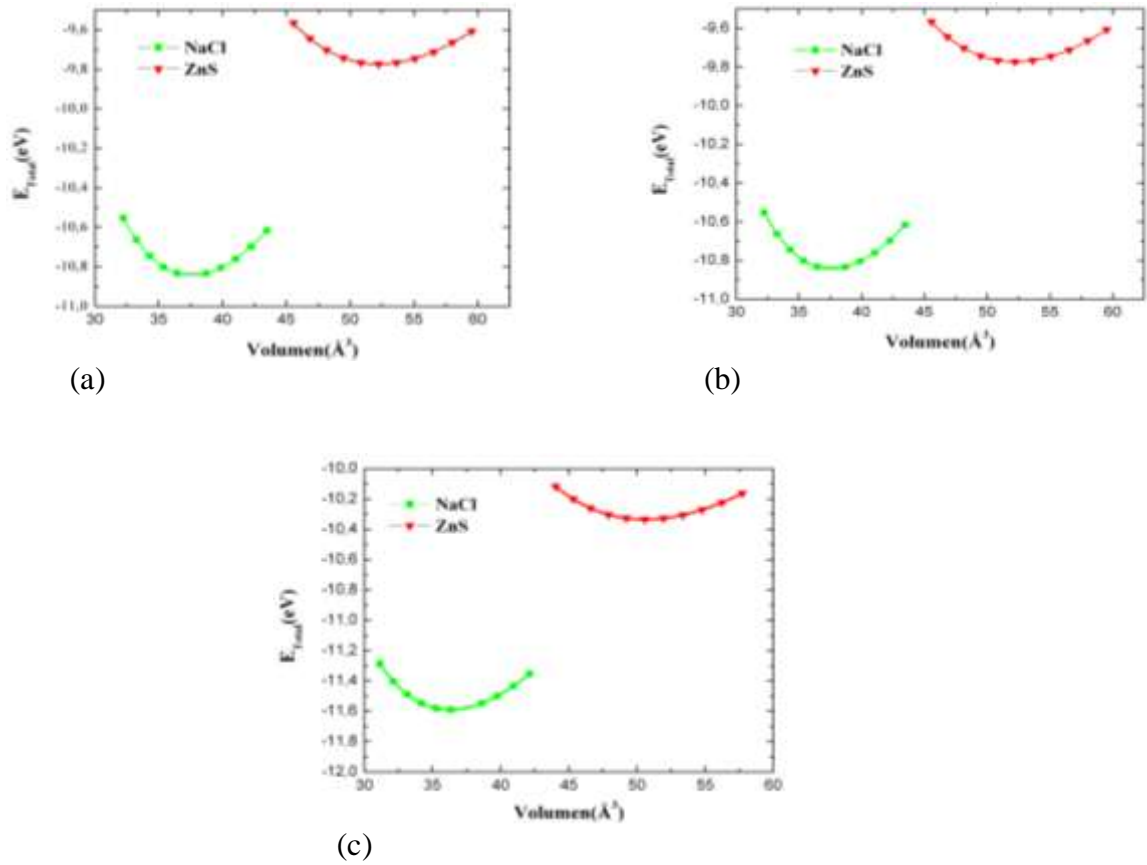


Figura 4. 9. Energía total (eV) en función del volumen (Å³) para el ScP en las fases ZnS y NaCl, (a) LDA, (b) GGA (PBE), (c) GGA (W-Cohen)

Se observa que cada estructura considerada es metaestable, debido que presenta un mínimo de la curva correspondiente. La fase más estable calculada es la NaCl ya que presenta el valor más bajo del mínimo de energía de las curvas estudiadas.

La constante de red calculada para el ScP en su estado fase es ($a = 5.201\text{\AA}$) con la aproximación LDA, con la aproximación GGA-PBE ($a = 5.317\text{\AA}$) y con la aproximación GGA-Wu-Cohen ($a = 5.255\text{\AA}$). Los resultados muestran que la aproximación GGA, aplicando el potencial PBE sobre-estima el valor de la constante de red, pero es muy cercano al valor experimental, ($a = 5.312\text{\AA}$). En la tabla 4.3 se muestran los parámetros estructurales del ScP, en su fase más estable, con los potenciales LDA, PBE y WC, se comparan los resultados con datos experimentales y otros trabajos teóricos.

NaCl						
	Presente Trabajo			Experimental	Otros trabajos	
	LDA	GGA (PBE)	GGA (Wu – Cohen)			
ScP	a(Å)	5.201	5.317	5.255	5.312[a]	5.323[b], 5.212[c], 5.35[d], 5.323[e]
	c(Å)	5.201	5.317	5.255	5.312[a]	5.323[b], 5.212[c], 5.35[d], 5.323[e]
	c/a	1	1	1		
	u	--	--	--	--	--
	B(GPa)	109.77	97.32	102.80		99.27[b], 112.33[c], 111.1[d], 102.6[e],
	B´	3.80	3.45	3.85		3.58[b], 4.212[c], 2.903[d], 4.986[e],
	E₀(eV)	-12.46	-10.84	-11.59		-9.74[a]

Tabla 4.3. Propiedades estructurales del ScP en la fase NaCl ^aRef [24], ^bRef [25], ^cRef [58], ^dRef [58-53], ^eRef [58]

ZnS					
	Presente Trabajo			Experimental	Otros trabajos
	LDA	GGA (PBE)	GGA (Wu - Cohen)		
ScP	a(Å)	5.814	5.933	5.870	5.823[a], 5.944 [a], 5.898[b]
	c(Å)	5.814	5.933	5.870	5.823[a], 5.944 [a], 5.898[b]
	c/a	1	1	1	
	u	--	--	--	
	B(GPa)	69.75	63.33	66.67	67.62[a], 59.35[a], 65.46[b]
	B´	3.61	3.43	3.52	5.050[a], 4.568[a], 3.247[b]
	E₀(eV)	-11.10	-9.77	-10.33	

Tabla 4.4. Propiedades estructurales del ScP en la fase ZnS. ^aRef [55], ^bRef [55-52].

El valor del módulo de volumen calculado en la fase NaCl, con los potenciales, indican que el material es más rígido, comparándolo con el resultado de la fase ZnS. Los valores calculados son: $B_0 = 69.75 \text{ GPa}$ (LDA), $B_0 = 63.33$ (GGA-PBE) y $B_0 = 69.75 \text{ GPa}$ (GGA-Wu-Cohen).

En la tabla 4.4 se muestran los parámetros estructurales del ScP en la fase ZnS, en la literatura no se ha encontrado reportes experimentales, pero se compara con trabajos teóricos. Al comparar los valores encontrados del módulo de volumen del ScP, con el módulo de volumen del diamante, también este material, no es muy rígido.

4.2.2 Propiedades electrónicas del ScP.

Se analizaran la densidad de estados (DOS) y la estructura de bandas del ScP, en las fases estructurales consideradas, NaCl y ZnS.

Densidad de estados y bandas de ScP en la fase NaCl a $P = 0$.

En el diagrama de la figura 4.10 (b), se presenta la densidad de estados del ScP en el estado base de la estructura NaCl a presión cero. Las curvas muestran las correspondientes densidades total y parcial de los orbitales de los átomos de Sc y P. Las densidades presentan tres regiones, la primera región por debajo del nivel de Fermi alrededor de los -9 eV, se constituye un pico constituido por electrones del s -P, en esta misma región hacen un menor aporte los electrones del s -Sc.

Entre el intervalo de -9 eV y -5 eV, aparece una brecha de energía correspondiente a región de valencia. La segunda región está comprendida entre los -5 eV y el nivel Fermi, en esta región aparece un pico alrededor de -2 eV, constituido por los electrones del orbital p -P y un pico más bajo alrededor del -4 eV, los electrones del elemento transición del orbital d y s , también aportan estados en esta región de valencia, aproximadamente alrededor de los -2 eV y -4 eV.

En esta segunda región se observa una hibridación de estos estados d y s del Sc. La tercera región está entre el nivel Fermi y los 6 eV, correspondiente a la banda de

conducción. Una observación más detallada muestra que los electrones p -P y los del d y s del Sc pasan el nivel Fermi a la región conducción, esto confirma el carácter metálico del material.

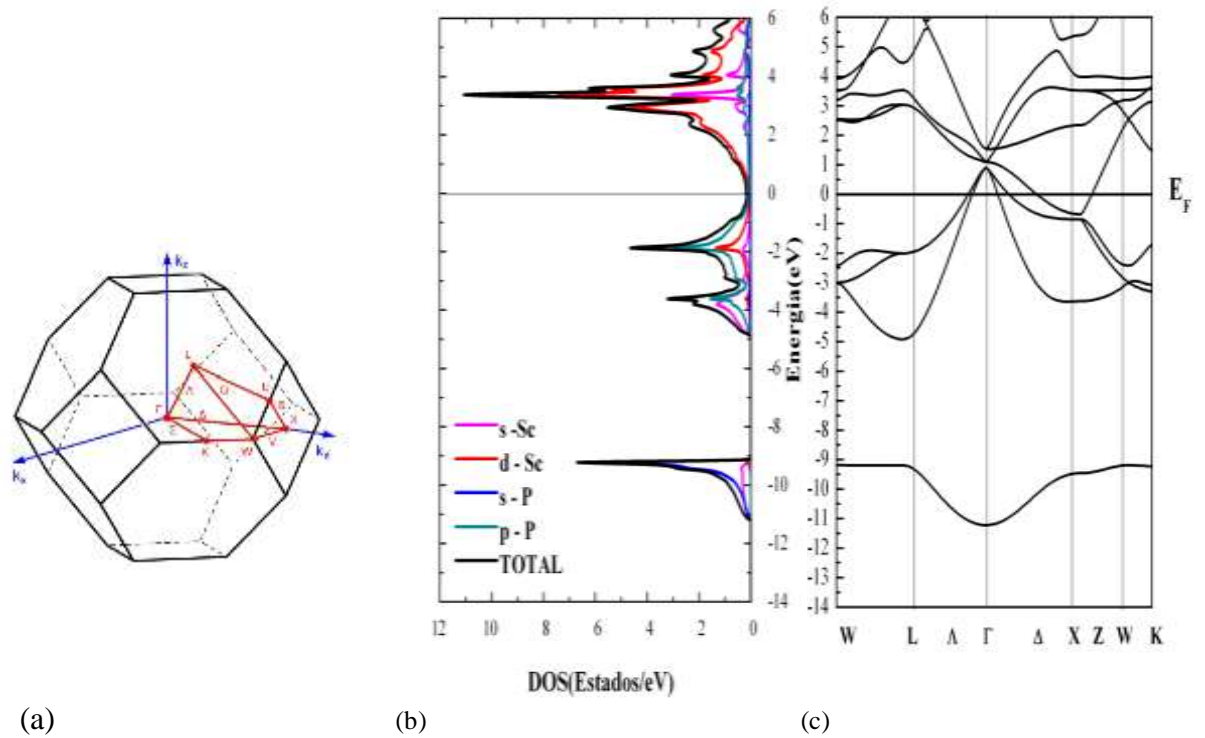


Figura 4.10. (a) La primera zona de Brillouin para la estructura NaCl. (b) Densidad de Estados en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio, (c) Estructura de bandas del ScP en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.

En la tercera región los electrones d del Sc constituyen el pico más alto aproximadamente en los 4 eV. Estos electrones tienen un gran aporte a esta región que abarca el borde inferior y superior de la banda conducción; es un comportamiento propio de los metales de transición. También los electrones del mismo átomo constituyen picos, el más alto está alrededor de 3 eV.

El diagrama de la figura 4.10(c), se presenta la estructura de bandas del ScP en el volumen de equilibrio de la fase estructural NaCl. En el eje vertical se muestra la energía en eV y en el eje horizontal \mathbf{k} a lo largo de algunas direcciones de simetría de la Primera Zona de Brillouin mostrada en la figura 4.10(a)

El cero de la energía se ha colocado en el nivel Fermi. En la figura 4.10(c), se muestra que hay bandas que pasan de la banda de valencia a la banda de conducción, correspondientes a los electrones d -Sc, s -Sc y p -P, confirmando la propiedades metálicas del material. En el punto de alta simetría Γ , aproximadamente de los 1 eV en la banda de conducción, la formación de dobletes y tripletes, como consecuencia de las operaciones de simetría presentes en este punto.

Densidad de estados y bandas de ScP en la fase ZnS.

En la figura 4.11 (b) se muestra la densidad de estados total y parcial de los orbitales para el ScP en la estructura ZnS a presión cero. Se observa el comportamiento de un semiconductor con una brecha de energía ~ 2 eV entre la banda de valencia y la banda de conducción. En la banda de valencia hay dos regiones, la primera región por debajo del nivel de Fermi, alrededor de los ~ -8 eV, está se observa el pico más alto de la densidad de estados de los electrones s -P y el estrecho de esta banda es aproximadamente de 0.5 eV. El estrecho de esta banda, muestra que los estados esta bien localizados y que las bandas de las masas efectivas de los portadores es muy grande. Una contribución muy pequeña en este mismo estrecho lo aportan los electrones del s -Sc.

En la banda de valencia la figura 4.11(c) muestra una gran brecha de energía aproximadamente 5 eV. Después de esta brecha, la segunda región esta entre nivel de Fermi y los 2 eV, esta muestra un pico alrededor de los 0.5 eV, constituido por los electrones p -P. En esta región es evidente una hibridación entre los orbitales s -Sc y p -P, donde las densidades parciales son parecidas entre -1 y -2 eV. También hay contribución pequeña de los electrones s -Sc, en esta región, con un pico ~ 0.5 eV.

En la banda de conducción hay tercera región, entre los 2 y 6 eV, en esta los electrones d -Sc dan una gran contribución con dos picos, uno alrededor de los 3 eV y el otro alrededor de los 5 eV. También se observa en la figura, en el borde superior esta conformado por electrones p -P y en el borde inferior por los orbitales d -Sc, esto indica que estos electrones son los responsables de las transiciones entre las bandas de valencia y de conducción. El diagrama de la figura 5.10(c), se muestra la estructuras de bandas en el

volumen de equilibrio, en la fase estructural ZnS; en el estudio de las relaciones de dispersión se tienen en cuenta algunos caminos de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin de la figura 4.11(a).

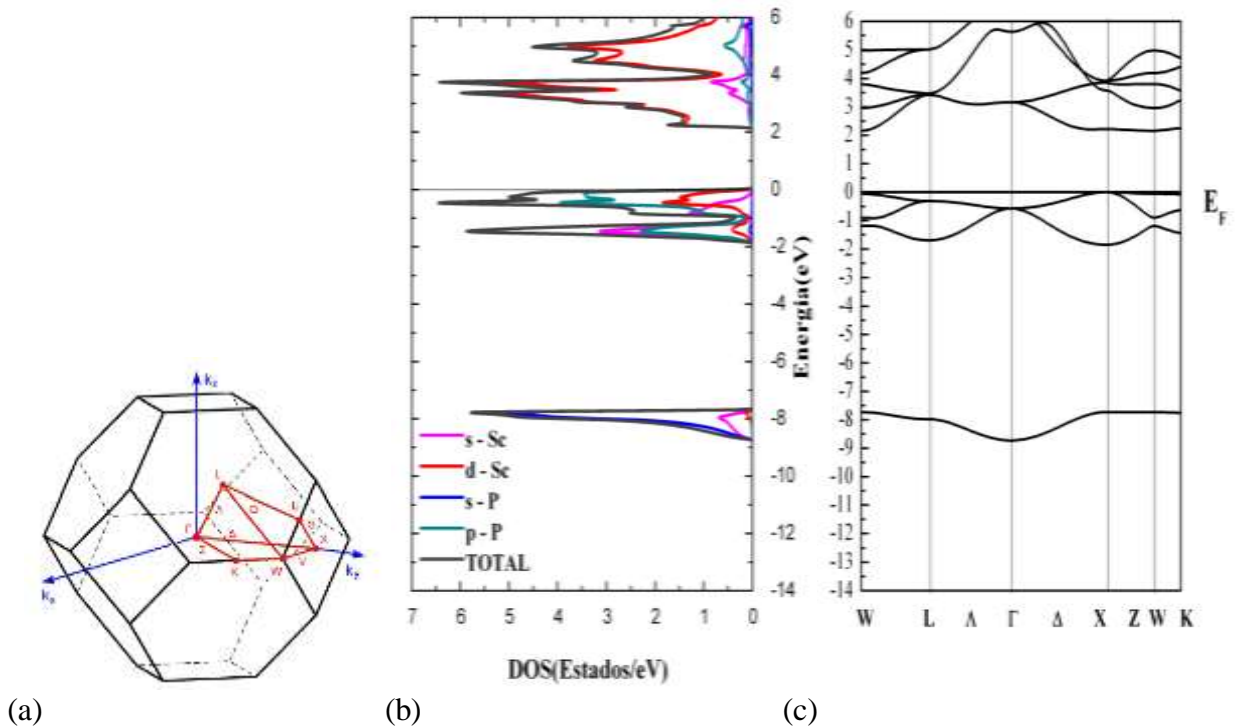


Figura 4. 11. (a) La primera zona de Brillouin para la estructura ZnS. (b)Densidad de Estados en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio,(c) Estructura de bandas del ScP en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.

En la figura 4.11 (c) correspondiente a la estructura de bandas se muestra una brecha de energía indirecta prohibida de ~ 2.15 eV, confirmando que el material es un semiconductor en fase. Esta brecha es de menor que el valor experimental y el calculado de la brecha de energía del GaP en la estructura ZnS. Esto muestra la posibilidad de variar las concentraciones de Sc en el compuesto binario GaP para fabricar materiales con brecha de energía intermedia.

En la región por debajo de los ~ 7.7 eV presenta una banda, donde se encuentra los electrones s-P, como se establece en los cálculos de densidad estados. La región de valencia comprendida entre ~ 1.3 eV y el nivel de Fermi presenta tres bandas correspondientes a los electrones p-P, s y d-Sc. En esta se evidencia el acoplamiento de las

bandas de los electrones s -Sc y p -P entre los puntos de simetría **L** y **K**, esto muestra las similitudes de las densidades de estados entre los -0.5 y 2.0 eV de la figura 4.11(c). Las bandas de la región de conducción muestran una dispersión originada por mayor interacción por los estados d y s -Sc, y p -P, en esta región.

5 .El compuesto ternario $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$.

En este capitulo se presenta las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ para las concentraciones de Sc en $x = 0.25, 0.50$ y 0.75 , en las dos fases NaCl y ZnS.

5.1 El compuesto ternario $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$.

La celda unidad para este compuesto tiene una molécula de ScP y tres de GaP. Para la fase NaCl se construyó una supercelda de 1×3 (Ver fig 3.4(a)); es decir que contiene una concentración de 25% de átomos de Sc, 75% átomos de Ga. Para la fase ZnS la estructura con 25% de Sc, se hace en la celda cubica convencional, (ver fig 3.5(a)). A continuación analizan las propiedades estructurales y electrónicas del compuesto ternario $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en las fases consideradas.

5.1.1. Propiedades estructurales del compuesto ternario $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$.

En las figuras 5.1(a), 5.2 (a) y 5.3(a) se muestra las curvas de energía total en función del volumen, con la aproximaciones LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen.

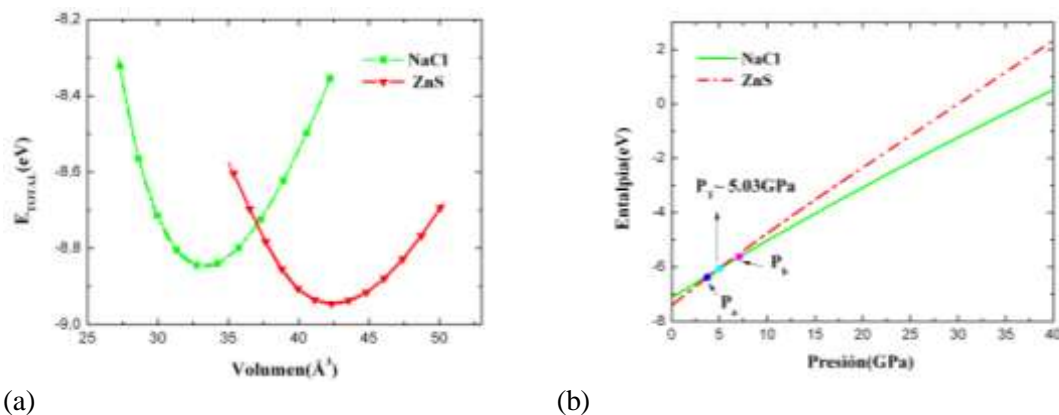


Figura.5.1. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando LDA. (b) Entalpia en función de la presión para el GaP en la fase ZnS y en la posible fase NaCl con una presión de transición de ~ 5.03 GPa.

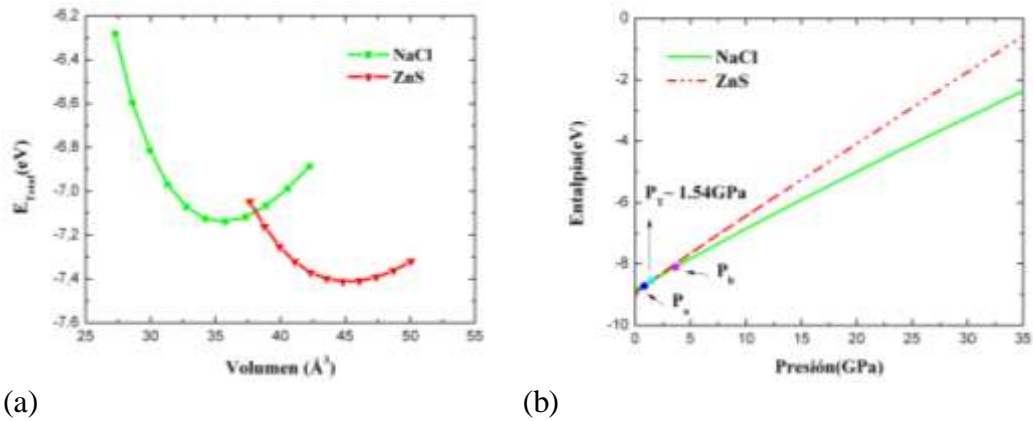


Figura.5.2. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA - PBE. (b) Entalpia en función de la presión para el GaP en la fase ZnS y en la posible fase NaCl con una presión de transición de ~ 1.54 GPa.

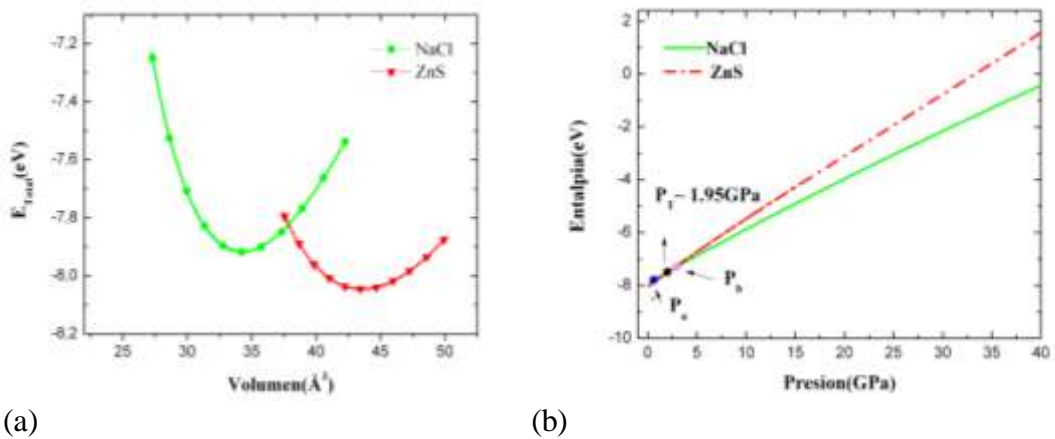


Figura.5.3. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA - Wu - Cohen. (b) Entalpia en función de la presión para el GaP en la fase ZnS y en la posible fase NaCl con una presión de transición de ~ 1.95 GPa

Las curvas están ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan (Ecuación 4.1), para las fases estructurales NaCl y ZnS. Las energías y volúmenes están dados por celda unidad. La figura indica que las dos fases estructurales son metaestables, ya que existe un mínimo para cada curva. La estructura más estable es la del ZnS, ya que presenta el valor más bajo de la energía de cohesión.

Los parámetros estructurales obtenidos para el estado base del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, en las estructuras tipo NaCl y ZnS, se reportan en la Tabla 5.1, hasta el momento no hay reportes experimentales y/o teóricos, de este compuesto en estas dos fases.

ZnS				
		LDA	Presente Trabajo	
			GGA (PBE)	GGA (Wu - Cohen)
Sc_{0.25}Ga_{0.75}P	a(Å)	5.53	5.65	5.58
	c(Å)	5.53	5.65	5.58
	c/a	1	1	1
	V₀ (Å³)	42.42	45.19	43.56
	B(GPa)	78.25	67.68	74.33
	B'	4.37	4.13	4.25
	E₀(eV)	-8.94	-7.41	-8.04
NaCl				
			Presente Trabajo	
Sc_{0.25}Ga_{0.75}P	a(Å)	5.10	5.20	5.14
	c(Å)	10.21	10.40	10.29
	c/a	2	2	2
	V₀ (Å³)	33.28	35.49	34.23
	B(GPa)	102.8	85.76	95.71
	B'	5.03	4.64	4.84
	E₀(eV)	-8.84	-7.13	-7.91

Tabla 5.1-Parámetros estructurales calculados para el Sc_{0.25}Ga_{0.75}P en las fases NaCl y ZnS, con las aproximaciones para la energía de intercambio y correlación.

En tabla 5.1 se muestran el parámetro de red a , el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de volumen B_0 , la derivada del módulo de volumen B'_0 y la energía de cohesión, correspondiente al volumen de equilibrio, aplicando los potenciales LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen. Los módulos de volumen, para la fase más estable son: $B_0 = 78.25\text{GPa}$ con (LDA), $B_0 = 67.68\text{GPa}$ con (GGA-PBE) y $B_0 = 74.33\text{GPa}$ con (GGA-Wu-Cohen); estos valores comparado con el módulo de volumen del diamante, indica que este material en la concentración de 25% de Sc, no es muy rígido.

En las figuras 5.1(a), 5.2 (a) y 5.3(a) también se observa que la curva correspondiente a la estructura ZnS, se cruza con la curva de la NaCl, donde el volumen de equilibrio de la estructura NaCl es menor que el de la fase ZnS. El mínimo de la energía del compuesto Sc_{0.25}Ga_{0.75}P, con la aproximación (GGA-Wu-Cohen); la estructura NaCl es $\sim 0.1288\text{ eV/celda unidad}$ más alto que la fase ZnS, lo que impide un cambio espontaneo de fase. Para lograr esta transición se necesita una aplicar una presión externa, en esta caso más pequeña que la obtenida con el GaP en su estado puro. La diferencia de energía entre los mínimos

de cada fase es más pequeña, que la correspondiente en el caso del GaP, con la aproximación (GGA-Wu-Cohen), es decir, en su estado puro (~ 0.69 eV /formula unidad).

Las figuras 5.1 (b), 5.2 (b) y 5.3 (b) muestra la curvas de entalpia en función de la presión, donde los valores de presión de transición obtenidos fueron: ~ 5.03 GPa, ~ 1.54 GPa y ~ 1.95 GPa en las respectivas aproximaciones. En este proceso de transición hay una reducción del volumen de la celda. En la tabla 5.2 se muestran los valores de estas presiones de transición, hasta el momento no hay reportes experimentales / o teóricos.

Presión de transición de la fase ZnS a NaCl.				
LDA	Presente trabajo		Experimental	Otros trabajos
	GGA (PBE)	GGA (Wu –Cohen)		
5.03GPa	1.54GPa	1.95GPa	-----	-----

Tabla 5.2. Valores de las presiones de transición de la fase estructural ZnS a NaCl en las aproximaciones para la energía de intercambio y correlación LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen.

En las figuras 5.1 (b), 5.2 (b) y 5.3 (b) también se observa que antes de la transición de fase el valor más bajo de la entalpia corresponde a la fase ZnS, indicando una estabilidad relativa de esta fase en ese rango de presiones. ($p < P_T$). Después de la transición ($p > P_T$), la entalpia más baja corresponde a la fase NaCl. Los puntos señalados en la figura corresponden a:

- (P_a) una presión anterior a la transición de fase a NaCl ($P_a < P_T$).
- (P_b) una presión posterior a la transición de fase a NaCl ($P_b > P_T$).

5.1.2 Propiedades electrónicas del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$.

A continuación se muestran la densidad de estados y la estructura de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en las fases estructurales tipos NaCl, con la aproximación GGA-Wu-Cohen, correspondiente a la presión cero y en la situación posterior a la transición de fase. ($P > P_T$).

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase NaCl a $P = 0$.

La figura 5.4 (b) muestra la densidad de estados del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en el estado base de la estructura NaCl en su volumen de equilibrio. En esta se presentan las curvas de densidad total y parcial por orbitales de los átomos Sc, Ga y P.

La figura muestra dos regiones, la primera región esta por debajo de los ~ -9.5 eV, esta constituida principalmente por los electrones s -P, y los electrones d -Ga, con una contribución menor. Esta región tiene un ancho de banda aproximadamente 3.8 eV. En la región de valencia aparece una brecha de energía intrabanda de ~ 1.5 eV de ancho.

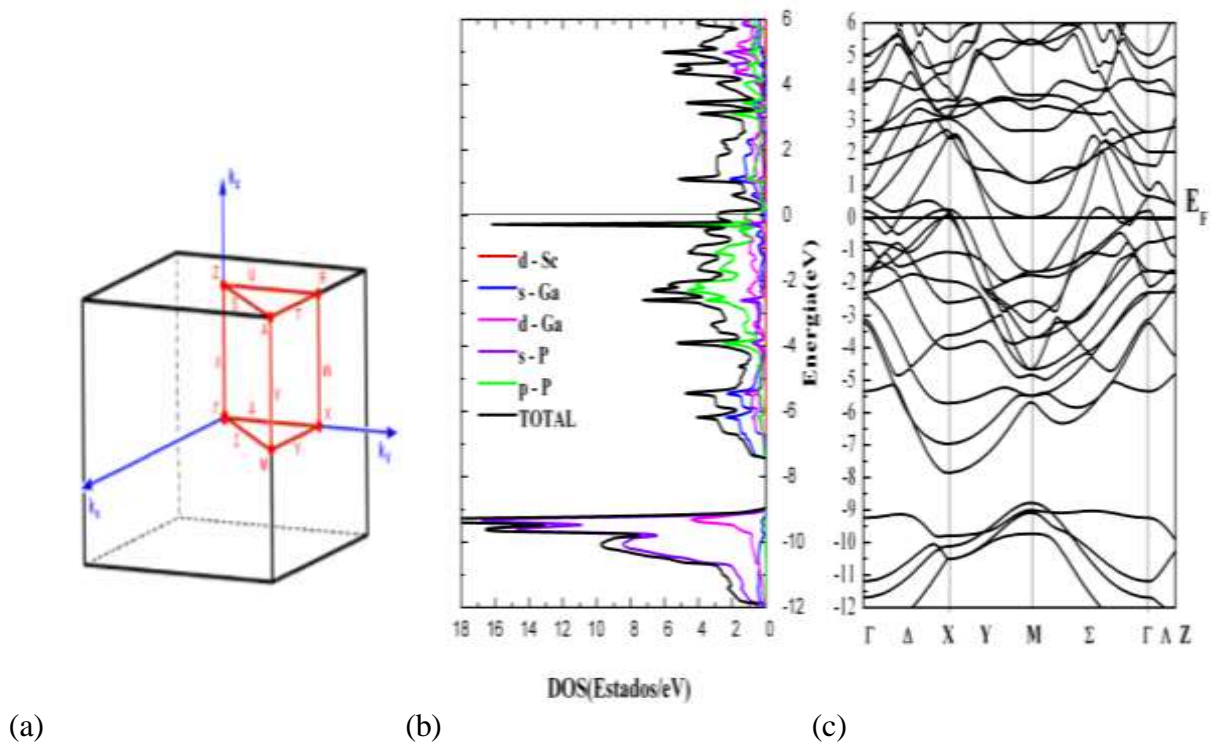


Figura 5.4. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal, (b) Densidad de Estados en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio, (c) Estructura de bandas del $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio

La segunda región del intervalo de ~ -7.6 eV y 6 eV comprende parte de la región de valencia y toda la banda de conducción, esto indica el carácter metálico del material en esta fase estructural, debido que no hay brecha de energía. Entre los ~ -7.6 eV y el nivel de

Fermi, se observa que los electrones de los orbitales d -Ga y p -P, contribuyen a esta parte de la región de valencia. También se evidencia una pequeña hibridación entre estos dos orbitales entre el intervalo de ~ -7 eV y ~ -5 eV. En la figura 5.4(a) muestra los puntos de alta simetría de la Primera Zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal, la cual esta relacionada con parte del análisis de las propiedades electrónicas del $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase NaCl, que corresponden al estudio de la estructura de bandas.

Esta figura 5.4(c) representa la estructura de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase estructural NaCl a presión cero. En la figura se observa que las curvas de energía vs K, se dispersan de la banda de la valencia a la banda de conducción, confirmando el carácter metálico del material, observado en la figura 5.4 (b). La figura 5.4(a), además se confirma el ancho de banda de la región de valencia. En la región profunda de la región de valencia se distinguen los estados localizados d -Ga en una ventana de energía de 0.9 eV. En general se observan dispersiones entre los estados de los átomos de Sc, Ga y P, debido a la interacción entre los átomos por su simetría.

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase NaCl a $P > P_T$.

En la figura 5.5 (b), se presenta la densidad de estados del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la estructura NaCl en un volumen 33.41\AA^3 , donde la estructura experimenta una presión de 2.46GPa. En esta figura se muestra un ensanchamiento de las bandas, esto debido ha una mayor interacción entre los átomos como consecuencia de la variación entre las distancia entre primeros vecinos, debido al aumento de la presión.

Comparando con la figura 5.3 (b), la región por debajo del nivel Fermi en la banda de valencia, alrededor de ~ 9.5 eV tuvo un ensanchamiento de ~ 3.5 eV de una presión cero a un ancho de ~ 3.8 eV con una presión de 2.46GPa. La segunda región de valencia cercana al nivel de Fermi también presenta un ensanchamiento de ~ 0.3 eV, por el mismo cambio de presión; y en consecuencia la brecha de energía prohibida en región de valencia se reduce en el mismo orden de energía.

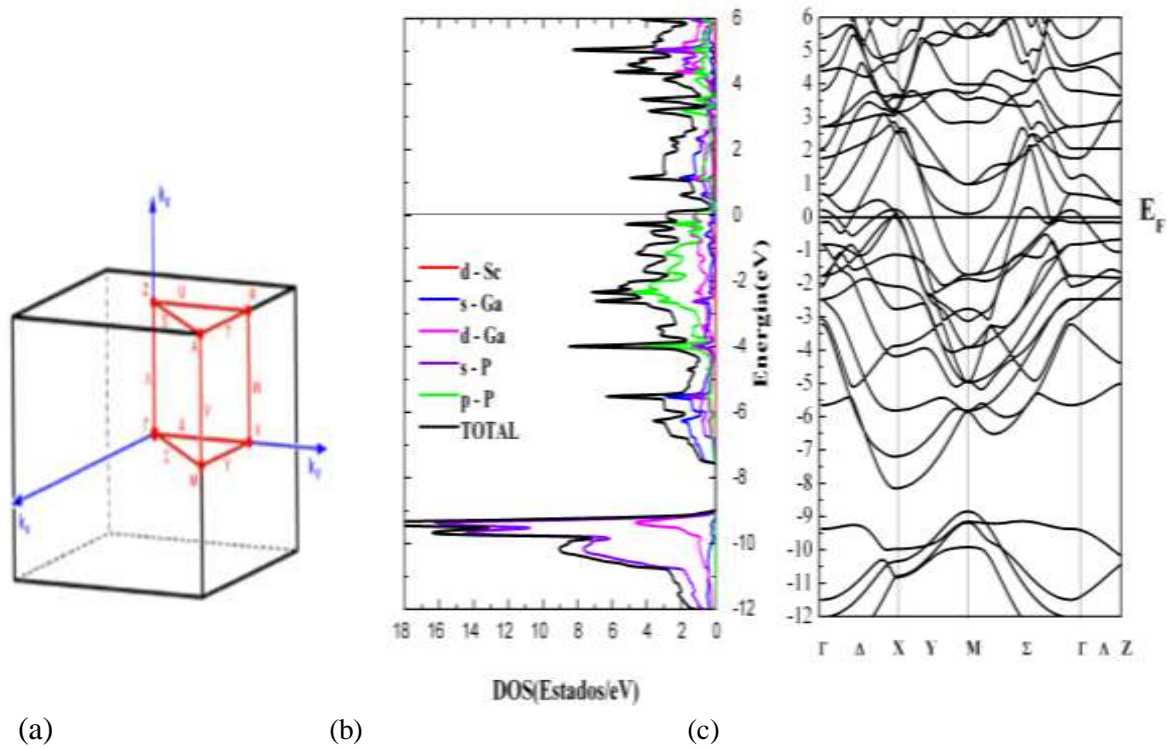


Figura 5.5. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal. (b) Densidad de Estados en fase NaCl en condiciones posteriores a la transición de fase estructural. ($P > P_T$). (c) Estructura de bandas del $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en fase NaCl en condiciones posteriores a la transición de fase estructural. ($P > P_T$).

La banda de conducción sufre cambios similares a la de banda de valencia. En el borde superior de la banda de valencia y el inferior de la banda de conducción se observa la presencia de los orbitales p -P y d -Ga, responsables de transiciones entre bandas y de la conducción eléctrica en esta composición.

La figura 5.5(c) representa la estructura de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, después de la fase de transición estructural NaCl. Comparandola con la figura 5.4(c) que corresponde al estructuras bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en condiciones de equilibrio, se observa el cambio de la brecha de energía de la banda de valencia. En la región profunda de la banda de valencia se distinguen los estados más localizados s -P y d -Ga, en la región cercana al nivel de Fermi se ven dispersan a la banda de conducción, confirmando el carácter metálico del material.

Una observación detallada en el punto de simetría Γ muestra los pequeños cambios en la curvas de energía, debido al efecto de la presión que incrementa la interacción de los átomos de Sc, Ga y P.

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase ZnS.

Para el análisis de los efectos de la presión externa en el $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, en la fase más estable ZnS, se aplicó la aproximación GGA con el potencial Engel-Vosko, donde el compuesto ternario en esta fase, es un material semiconductor. En esta parte describe la densidad de estados y la estructura de bandas a presión cero y en una presión menor que la presión de transición ($P < P_T$).

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase ZnS a $P = 0$.

En la figura 5.6 (b) se muestra la densidad de estados del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en el estado base en la estructura ZnS en el volumen de equilibrio. En la figura se muestran las curvas de las densidades de estados total y parcial por orbitales de los átomos de Sc, Ga y P. Las curvas de densidad de estados presentan tres regiones, la primera región, esta por debajo del nivel de Fermi aproximadamente -8.3eV . En esta región los picos más alto lo constituyen los electrones de los orbitales $s\text{-P}$, el otro pico más bajo esta alrededor de -9.5eV .

Los electrones de los orbitales $d\text{-Ga}$, también se presentan en esta región, con unos picos más bajos alrededor de los mismos puntos de energía. Las densidades de estados parciales para los s y d del Ga son similares en ciertas partes de la curvas, aunque sobresalen los picos más altos del $d\text{-Ga}$, esto indica una posible hibridación de estos dos orbitales.

En esta misma región de valencia, con una observación más detallada muestra una pequeña brecha de energía en los $\sim 9.4\text{eV}$. Después de esta región aparece una brecha de energía intrabanda $\sim 4.3\text{eV}$ de ancho.

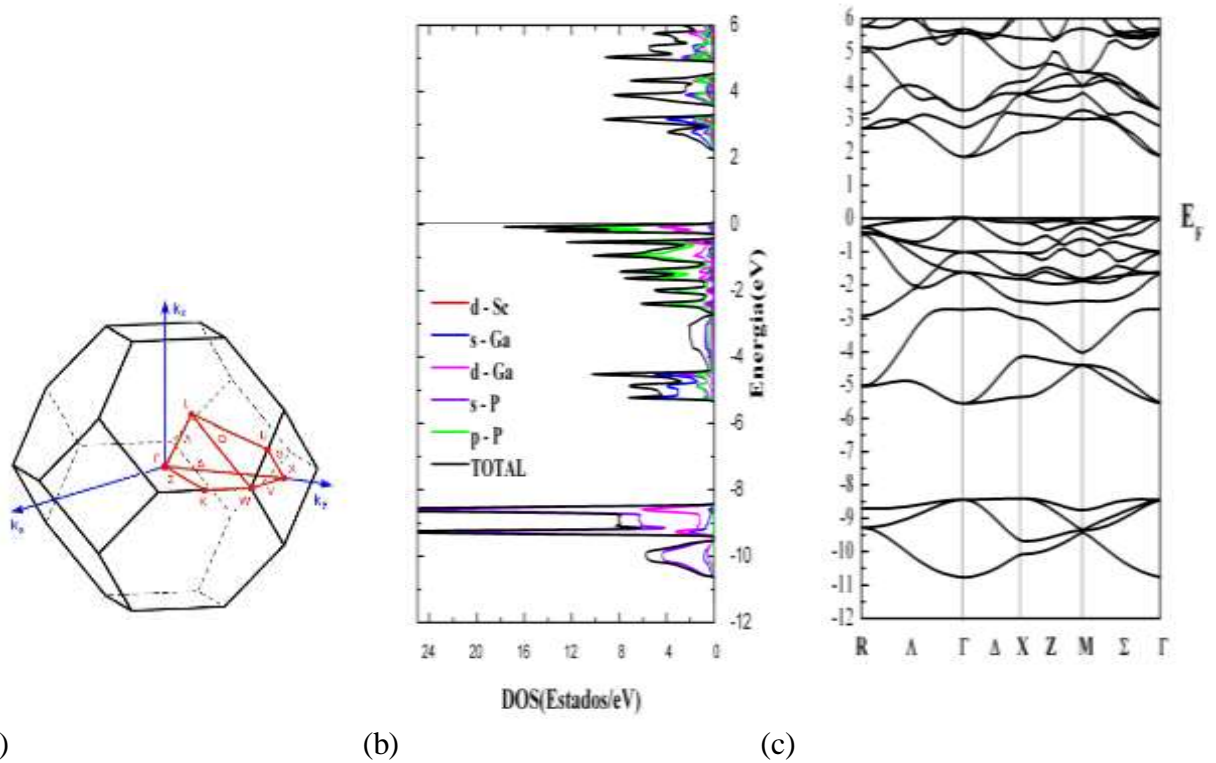


Figura 5.6. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS. (b) Densidad de Estados en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio. (c) Estructura de bandas del $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.

La segunda región esta entre los -5.1 eV y el nivel de Fermi, la contribución más alta la hacen los orbitales $d\text{-Ga}$, con un pico más alto que esta en el nivel de Fermi. Una pequeña contribución la hacen los electrones $s\text{-Ga}$, en un pequeño ancho de banda de ~ 0.5 eV, en esta misma región. Con los orbitales $d\text{-Ga}$ se observa una serie sucesiva de picos que representaría varias curvas de energía cercándose al nivel Fermi. La tercera región tiene un ancho de ~ 3.9 eV en la banda de conducción, comprendida entre los 2.1 eV y 6 eV, la cual esta constituida por los electrones $d\text{-Ga}$ y $s\text{-Sc}$. Con una contribución menor los otros electrones.

La densidad de estados muestra una brecha de energía, entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción, indicando que el compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, en esta fase estructural es un semiconductor, cuyo valor es de 1.87 eV. Comparando el valor del gap del GaP ($E_g = 2.32$ eV) en su estado puro, este valor es menor, con una concentración 0% de Sc. En el borde inferior de la banda de valencia y el borde superior de

la banda de conducción se encuentran los orbitales d -Ga, indicando que son los responsables de las transiciones entre bandas y la conductividad eléctrica.

La figura 5.6(c) muestra la estructura de bandas del compuesto ternario $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, en la fase ZnS en su volumen de equilibrio. Esta figura tiene en cuenta algunos caminos de alta simetría de la primera zona de Brillouin de la figura 5.6(a).

En la figura 5.6(c) se muestra una brecha de energía prohibida directa en el punto Γ , donde su valor es ~ 1.87 eV. Se confirma el ancho de banda mostrado en la región de valencia en la figura 5.6 (b) de densidad de estados. En la región más profunda de la banda de valencia se distinguen los estados localizados d -Ga en una ventana de energía de ~ 0.5 eV y los estados s -P, aproximadamente en la misma ventana de energía. En la ventana de energía de ~ 5.3 eV y el nivel de Fermi se observa una dispersión de los estados, debido a una interacción de los átomos en esta simetría.

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase ZnS a $P < P_T$.

La figura 5.7 (b) muestra la densidad de estados del $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase ZnS, en un volumen de 42.37\AA^3 , donde la estructura experimenta una presión de $\sim 1.69\text{GPa}$. En la figura se muestra la misma composición de los estados que en las condiciones de volumen de equilibrio y un pequeño aumento energético de las regiones de los estados, indicando una interacción entre los átomos de Sc, Ga y P, como consecuencia de la pequeña variación de la distancia entre los primeros vecinos debido por el efecto del cambio de presión.

Comparando con la figura 5.6 (b), la región por debajo del nivel Fermi alrededor de los -8.4 , eV tuvo un ensanchamiento adicional de ~ 0.1 eV, pasando de un ancho de banda de 2.3 eV en condiciones de equilibrio a un ancho de 2.4 eV con presión de 1.69GPa .

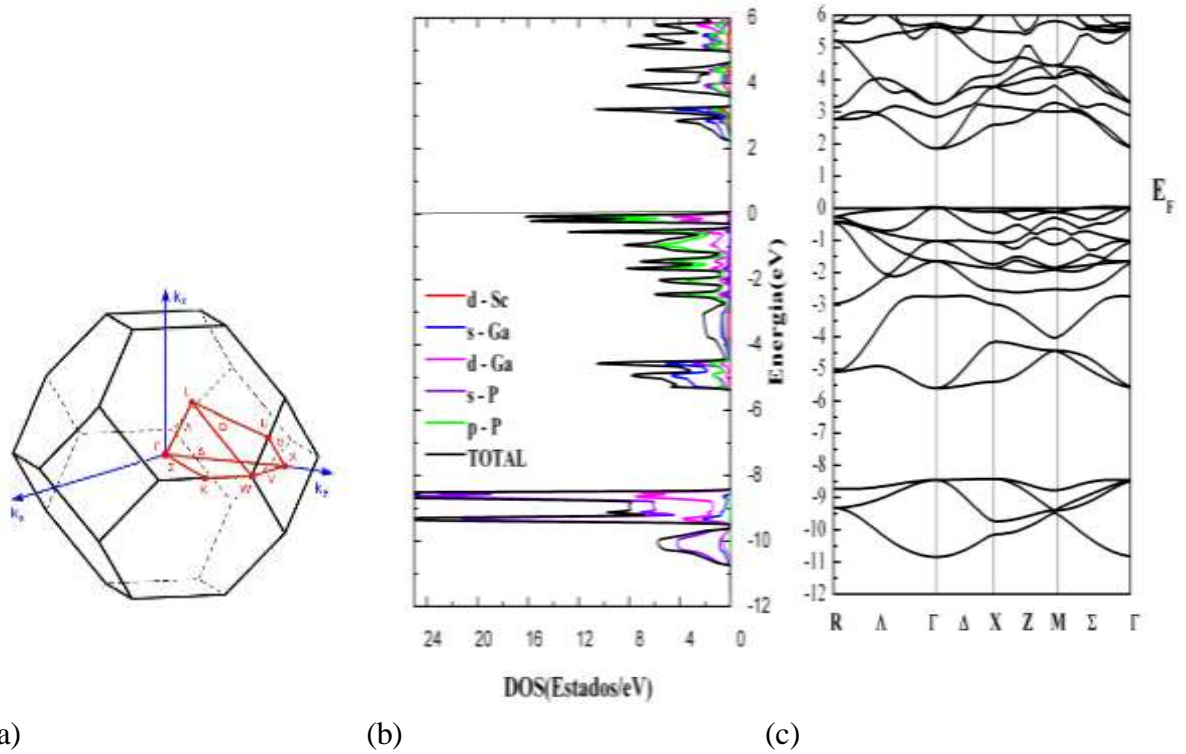


Figura 5.7. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS (b) Densidad de Estados en fase ZnS en condiciones anteriores a la transición de fase estructural. ($P < P_T$). (c) Estructura de bandas del $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en fase ZnS en condiciones anteriores a la transición de fase estructural. ($P < P_T$).

Aunque los cambios son pocos, es posible observar detalladamente las diferencias en las dos figuras. Hay que tener en cuenta que la presión externa que se está aplicando, no es muy alta. La segunda región cercana al nivel Fermi también presenta un ensanchamiento adicional de ~ 0.1 eV en el mismo cambio de presión, esto como consecuencia la brecha de energía intrabanda se reduce.

En la región más profunda se observa una mayor localización de los estados $d\text{-Ga}$, con un pico más alto. También observa una brecha de energía prohibida entre el borde superior de la banda de valencia y el borde inferior de la banda de conducción, este valor se precisa en la figura de estructura de bandas 5.7 (b). En el borde superior de la banda de valencia se encuentran orbitales $d\text{-Ga}$, $p\text{-P}$ y el borde inferior estos mismos orbitales, indicando que los electrones de estos estados de los átomos de Ga y P son responsables de la transición de bandas y la conductividad eléctrica del material.

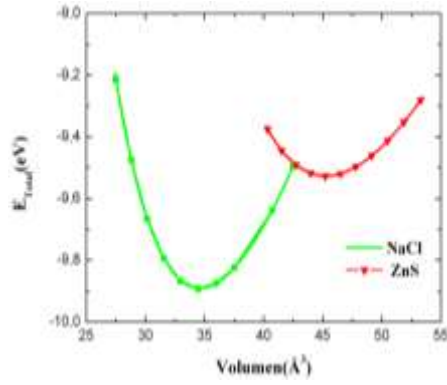
En la figura 5.7 (c) se muestra la estructura de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$ en la fase estructural ZnS en un volumen antes de transición de fase estructural a una presión, la brecha de energía fundamental de energía prohibida directa en el punto Γ con un valor ~ 1.85 eV. En la región profunda de la banda de valencia se distinguen los estados más localizados d -Ga y p -P, región cercana al nivel Fermi, se muestran los estados dispersos. Como una descripción general, las curvas de energía en las regiones de valencia y de conducción son relativamente planas, esto indica una menor movilidad de los electrones debidos a su gran masa efectiva.

5.2 El compuesto ternario $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$.

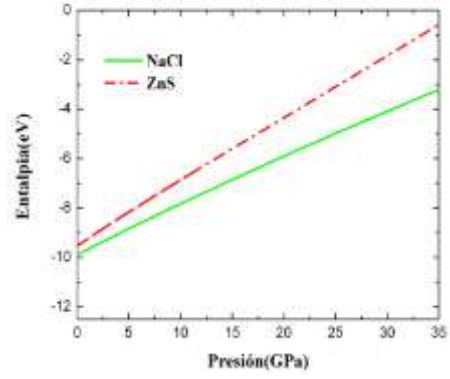
La celda unidad para este compuesto contiene una molécula ScP y una de GaP, es decir, se tiene una concentración del 50% de átomos de Sc, el 50% de átomos de Ga y el 100% de átomos de P en su composición. Para la fase NaCl se construyó la supercelda tetragonal, (ver fig 3.4 (b)). Para la fase ZnS la composición también se hace en una celda cubica convencional, (ver fig 3.5 (b)). Seguidamente se presentan los resultados de las propiedades estructurales y electrónicas en las fases consideradas.

5.2.1 Propiedades estructurales del compuesto ternario $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$.

Las figuras 5.8(a), 5.9(a) y 5.10(a) muestran las curvas de energía total en función del volumen, en las aproximaciones LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen, ajustadas para la ecuación de estado de Murnaghan (Ecuación 4.1), para las dos fases estructurales NaCl y ZnS. Por celda unidad esta dada las energías y volúmenes. Las figuras muestran que las dos fases estructurales son metaestables, donde existe un mínimo para cada curva; la más estable es la NaCl, ya que tiene un mínimo valor de la energía de cohesión.

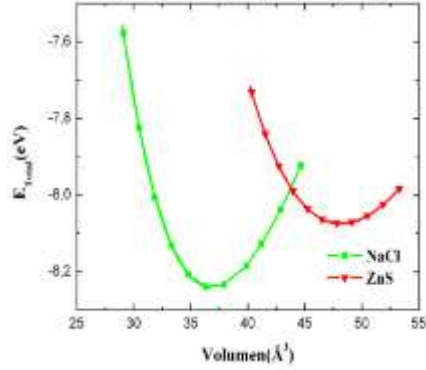


(a)

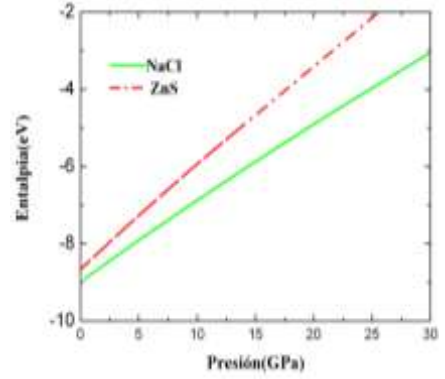


(b)

Figura 5.8. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando LDA. (b) Entalpia en función de la presión para el GaP en la fase ZnS, muestra que no hay una presión de transición.

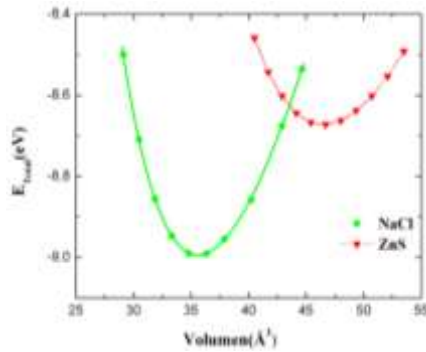


(a)

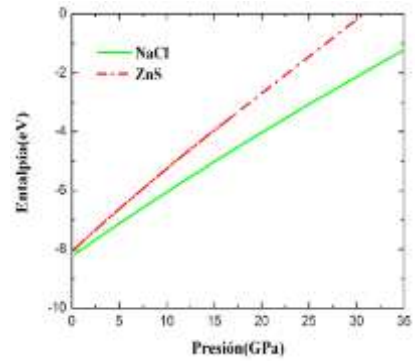


(b)

Figura 5.9. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-PBE. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase ZnS, muestra que no hay una presión de transición.



(a)



(b)

Figura 5.10. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-Wu-Cohen. (b) Entalpia en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase ZnS, muestra que no hay una presión de transición.

Los parámetros estructurales obtenidos para el estado base del compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, en las estructuras tipo NaCl y ZnS, se muestran en la Tabla 5.3, hasta el momento en estas dos fases no hay reportes experimentales / o teóricos.

En esta tabla se muestran los parámetros correspondientes a la constante de red a , el volumen de equilibrio V_o , la rigidez del material indicada por el módulo de volumen B_o , la derivada del módulo de volumen B' , y la energía de cohesión, aplicando los potenciales LDA, PBE y WC como muestra la tabla.

Las constantes de red para la fase estable en las distintas aproximaciones son: es $a = 3.65 \text{ \AA}$ con (LDA), $a = 3.73 \text{ \AA}$ con (GGA-PBE) y $a = 3.69 \text{ \AA}$ con (GGA-Wu-Cohen) con energías mínimas de -8.89eV , -8.24eV y -8.99eV en las correspondientes aproximaciones. El módulo de volumen de esta fase, con el potencial LDA tiene un valor de $98,76\text{GPa}$, este valor comparado con el módulo de volumen del diamante, indica que el compuesto ternario en esta composición no es muy rígido, pero mayor a la composición de $x = 0.25$ de Sc.

ZnS				
		LDA	Presente Trabajo	
			GGA (PBE)	GGA (Wu - Cohen)
$\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	a(Å)	5.65	5.77	5.70
	c(Å)	5.65	5.77	5.70
	c/a	1	1	1
	$V_o (\text{Å}^3)$	45.26	48.17	46.50
	B(GPa)	73.32	63.93	69.55
	B'	4.26	3.91	4.06
	$E_o(\text{eV})$	-9.52	-8.07	-8.67
NaCl				
			Presente Trabajo	
$\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	a(Å)	5.16	5.27	5.21
	c(Å)	10.32	10.55	10.43
	c/a	2	2	2
	$V_o (\text{Å}^3)$	34.60	36.88	35.60
	B(GPa)	98.76	85.40	93.32
	B'	4.13	4.10	4.20
	$E_o(\text{eV})$	-9.89	-8.24	-8.99

Tabla 5.3. Parámetros estructurales calculados para el $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en las fases NaCl y ZnS, con las aproximaciones, para la energía de intercambio y correlación.

En las figuras también se observa que la curva correspondiente a la estructura NaCl se cruza con la curva de la estructura ZnS, pero como el volumen de equilibrio de la estructura

ZnS es mayor que el de la fase estable NaCl, no es probable una transición de fase de NaCl a ZnS bajo una presión externa.

Las figuras 5.8 (b), 5.9 (b) y 5.10 (b) representa la gráfica de Entalpia vs Presión, de las dos estructuras, la cual confirma que no hay una presión de transición de fase estructural al aumentar la concentración de Sc de 50% en el GaP.

5.2.2 Propiedades Electrónicas del compuesto ternario $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$.

A continuación se analizaran la densidad de estados y la estructura de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, en la fase estructural más estable NaCl, con la aproximación GGA Wu-Cohen; como el estudio anterior mostró, que no hay transición de fase, el análisis se hizo en las condiciones de volumen de equilibrio ($P = 0$).

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase NaCl.

La figura 5.11 (b), corresponde a la densidad de estados del compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en el estado base en la estructura de tipo NaCl en un volumen mínimo ($P = 0$).

En esta se observa tres regiones de las densidades de estado total. La primera región esta por debajo del nivel de Fermi ~ -9 eV constituida principalmente por electrones d -Ga teniendo el pico más alto en las densidades parciales, después le siguen los electrones p -P. Entre el intervalo -9 eV y -9.5 eV, las densidades de estos orbitales son parecidas, sobresaliendo con el pico más alto los orbitales de d -Ga, mostrando una hibridación en esta primera región. En el intervalo de ~ -7.1 eV y -9 eV de la región de valencia aparece una brecha de energía intrabanda.

La segunda región esta comprendida ~ 7.1 eV y el nivel Fermi, los electrones que constituyen principalmente esta banda son los del d -Ga y d -Sc, donde sobresale con un pico más alto los electrones d -Ga, alrededor de los -0.3 eV y las densidades parciales son casi parecidas evidenciando la posibilidad de una hibridación.

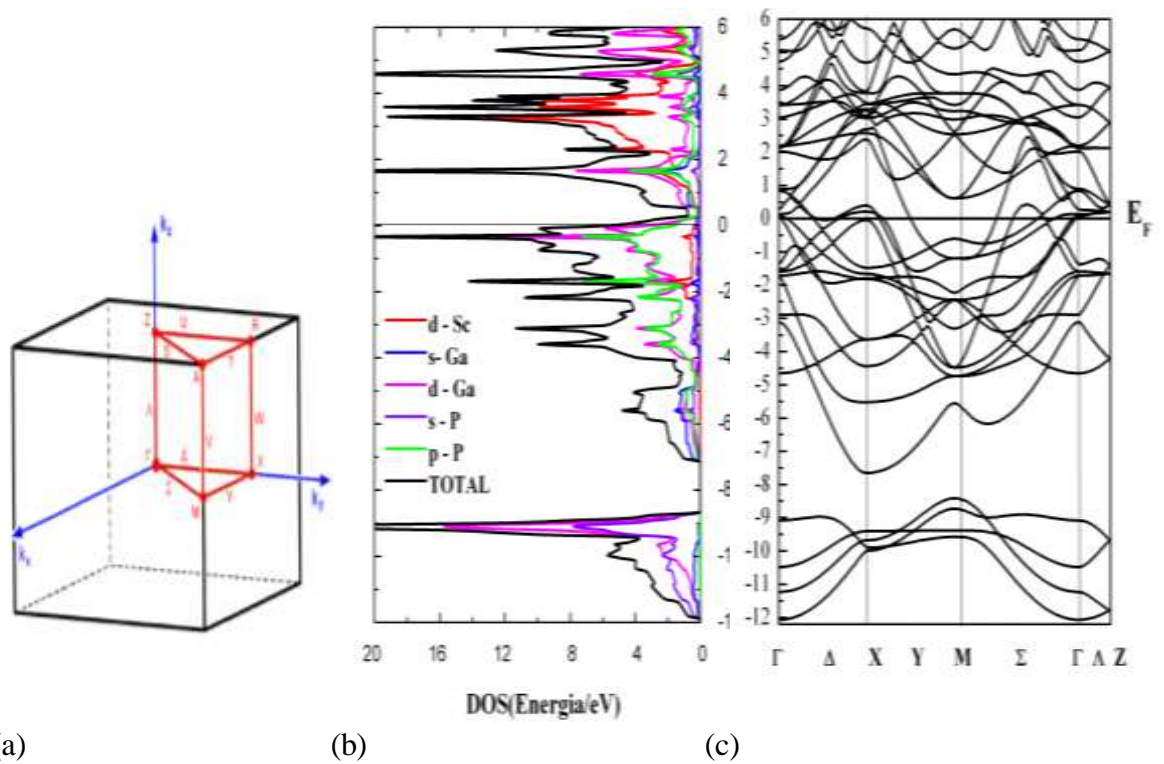


Figura 5.11. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal (b) Densidad de Estados en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio. (c) Estructura de bandas del $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.

La tercera región esta entre el nivel de Fermi y los 6eV, la cual corresponde a toda la banda de conducción. Los electrones que más aportan a esta banda son los del d -Sc y d -Ga, responsables de conducción eléctrica, también los electrones s -Sc tienen una pequeña contribución. Como no se presenta brecha de energía entre la banda de valencia y la banda de conducción el compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, en esta fase el material es carácter metálico. La figura 5.11(a) corresponde a la Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal en los cuales se muestran algunos caminos de la alta simetría, que se relacionan con las estructura de bandas de energía, en la concentración de 50% de Sc.

La figura 5.11(c) muestra la estructura de banda de este compuesto ternario, en la misma fase estructural en su volumen de equilibrio, donde las curvas de energía de la banda de valencia pasan a la banda de conducción, confirmando el carácter metálico del compuesto a una concentración 50% en esta fase.

Por debajo del nivel de Fermi ~ 9 eV se muestran los estados de los orbitales d -Sc y s -P, donde aparecen la dispersión de los estados y algunas interacciones entre ellos. En forma general desde los -5 eV, abarcando parte de la banda de valencia y toda la banda de conducción, se muestran algunas interacciones entre los estados de los orbitales de cada átomo que conforma el compuesto.

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase ZnS.

Para el análisis la densidad de estados y las estructuras de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en la fase ZnS a presión cero, se aplicó la aproximación con el potencial Engel-Vosco, ya que el compuesto ternario en esta fase es un material semiconductor.

En la figura 5.12 (b) se muestran las curvas correspondientes a las densidades de estados parciales y totales de los átomos Sc, Ga y P. Para las densidades de estados total aparecen cuatro regiones, primera región esta por debajo del nivel Fermi cerca de los ~ -8.5 eV, constituida por los electrones d -Ga y s -P. Esta región tiene un ancho de banda de 1.5 eV. En esta región se muestra que las densidades parciales de estos dos orbitales son muy parecidas, lo cual indica una hibridación, aunque sobresale con el pico más alto los electrones del d -Ga. Después aparece la brecha de energía aproximadamente 3.5 eV, de ancho.

La segunda región tiene un ancho de banda de 2 eV, la contribución es muy pequeña por los electrones s -Ga. La tercera región entre los -2.5 eV y el nivel de Fermi, esta formada por los electrones d -Ga y con pequeñas contribuciones de los electrones d -Sc y p -P. En esta región también muestra una hibridación entre los orbitales d -Ga y p -P.

Entre la banda de valencia y banda de conducción hay una brecha de energía cuyo valor se precisa en la figura de las estructuras de bandas, esto indica que el compuesto a una concentración 50% de Sc, sigue siendo un semiconductor en esta fase estructural, pero con una brecha de energía menor al compuesto $\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$, con la concentración 25% de Sc.

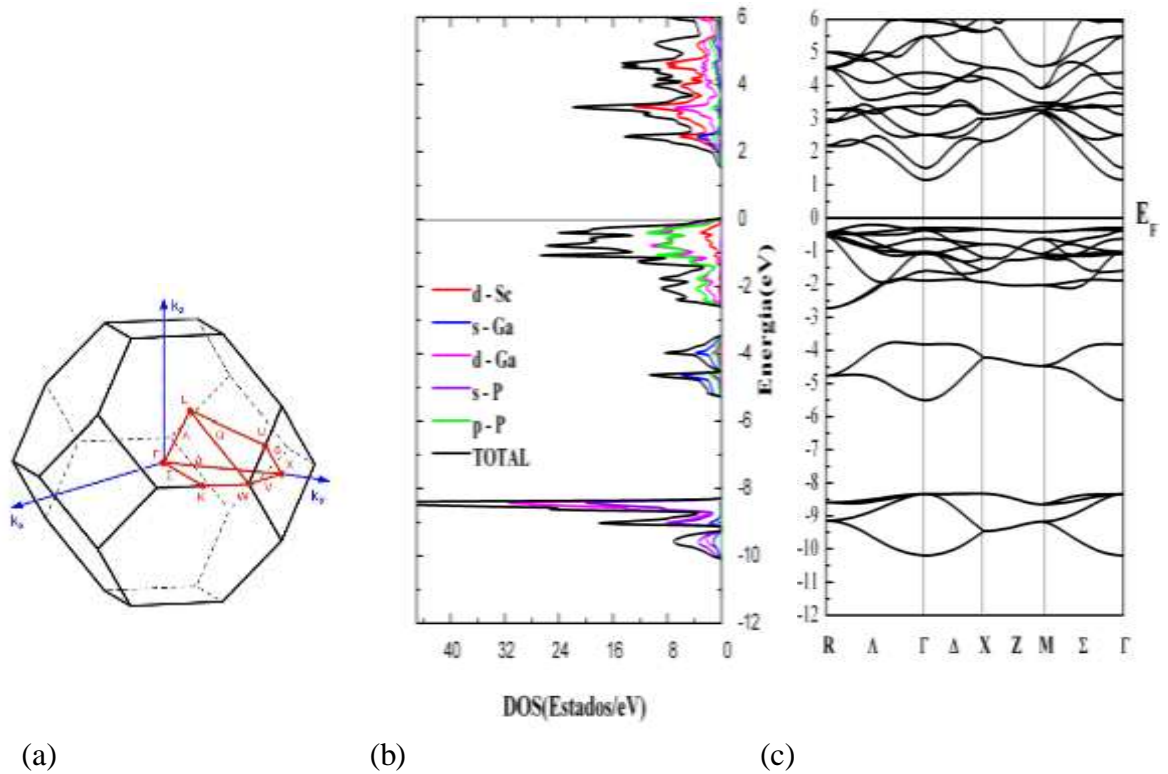


Figura 5.12. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS (b) Densidad de Estados en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.(c) Estructura de bandas del $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$ en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.

La cuarta región esta en el borde inferior de la banda de conducción y tiene un ancho de banda de 6 eV. Esta constituido por los $d\text{-Sc}$ y $d\text{-Ga}$, que serian los responsables de las transiciones entre bandas y de la parte de la conducción eléctrica del material.

La figura 5.12 (c), muestra la relación de dispersión del compuesto ternario $\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$, en la fase estructural ZnS, teniendo en cuenta algunos caminos de la alta simetría de la Primera Zona de Brillouin de la figura 5.12(a). En la figura 5.12(c) se observa una brecha de energía prohibida fundamental indirecta de ~ 1.42 eV con el máximo de la banda de valencia en el punto Λ_{max} , y un mínimo de la banda de conducción en el punto Γ . La figura confirma el ancho de banda en la región de valencia de la densidad de estados.

En la región profunda de la banda de valencia se muestran los estados más localizados de los electrones $d\text{-Ga}$ y $s\text{-P}$, y hay un acoplamiento de las bandas en una ventana de energía ~ -0.5 eV. En la región comprendida entre ~ -5 eV y el nivel Fermi se muestra una dispersión de algunos estados $s\text{-Ga}$ y $s\text{-Sc}$ y parecen interacciones entre estos estados. En la región

comprendida entre $\sim -2.8\text{eV}$ y el nivel de Fermi también muestra dispersión de los estados $d\text{-Ga}$, s y $d\text{-Sc}$, y $p\text{-Ga}$. En esta región aparecen algunos gruesos de bandas, indicando interacciones entre los estados. Las cuatro regiones de forma general son relativamente planas indicando algunas pequeñas interacciones entre los estados de diferentes átomos, confirmando la poca masa efectiva de los portadores.

5.3 El compuesto ternario $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$.

La celda unidad para este compuesto tiene tres moléculas de ScP y una de GaP siendo una supercelda de 3×1 . En esta tiene una concentración de 75% de átomos de Sc , el 25% de átomos de Ga y 100% de átomos de P en su composición. A continuación se presentan los resultados de las propiedades estructurales y electrónicas en las superceldas ordenadas de tipo NaCl y ZnS de este compuesto.

5.3.1 Propiedades estructurales del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$.

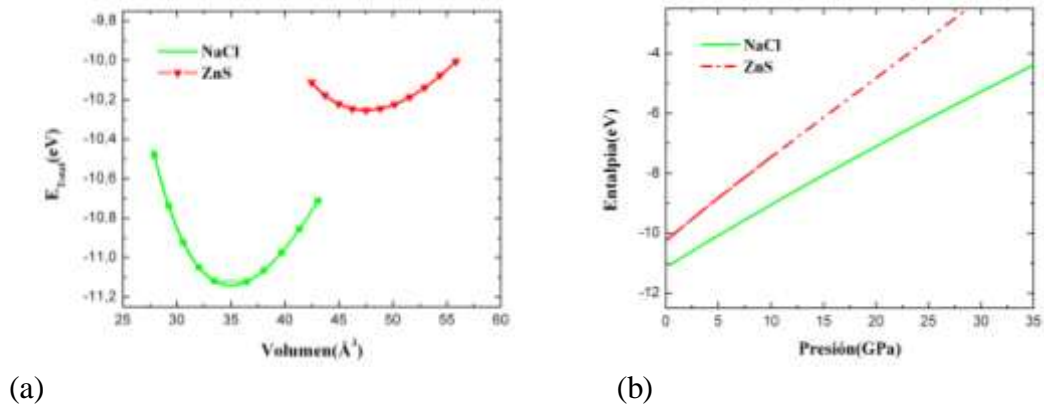


Figura 5.13. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando LDA. (b) Entalpía en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase ZnS , muestra que no hay una presión de transición

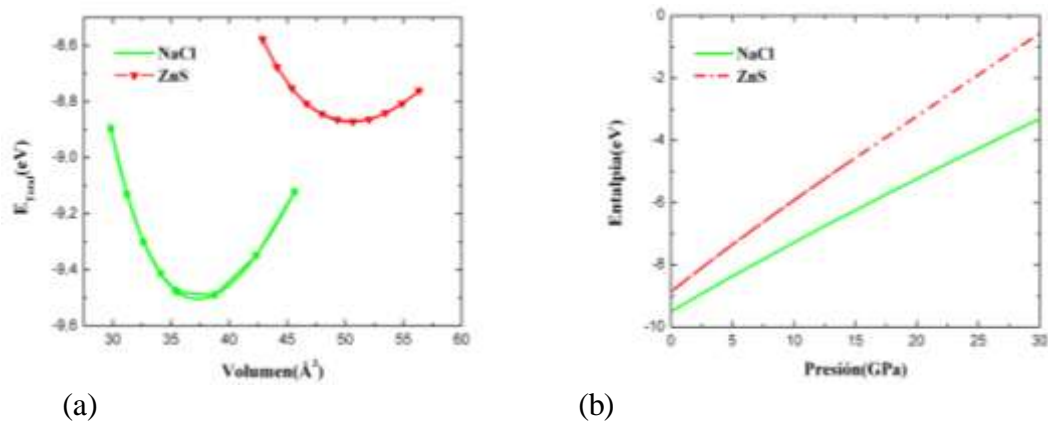


Figura 5.14. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-PBE. (b) Entalpía en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase ZnS, muestra que no hay una presión de transición.

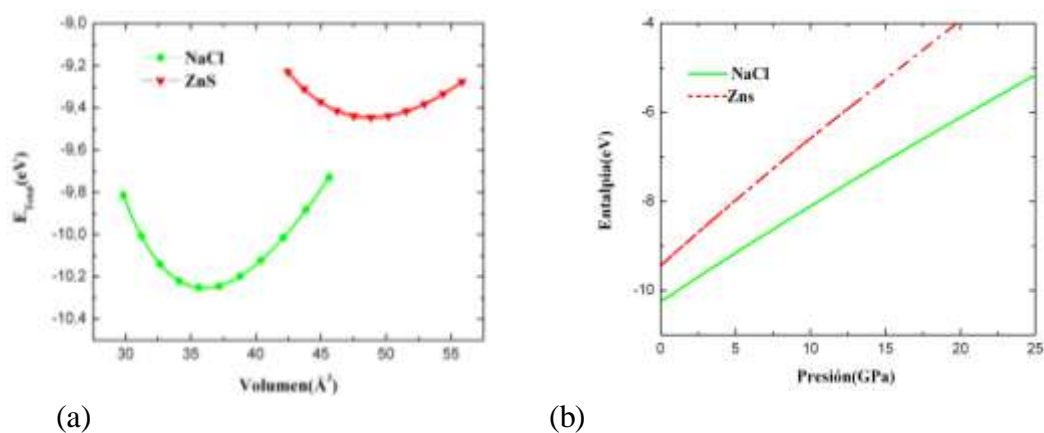


Figura 5.15. (a) Energía total (eV) en función del volumen (\AA^3) para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en las fases ZnS y NaCl aplicando GGA-Wu-Cohen. (b) Entalpía en función de la presión para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase ZnS, muestra que no hay una presión de transición.

Las figuras 5.13 (a), 5.14(a) y 5.15(a) muestran las curvas de energía total vs volumen ajustadas a la ecuación de estado de Murnaghan (Ecuación 4.1) para las fases estructurales consideradas NaCl y ZnS. Las energías y volúmenes están dadas por celda unidad de cuatro moléculas. Las figuras muestran que las dos estructuras son metaestables, ya que hay un mínimo para cada curva.

La fase estructural más estable es la NaCl, ya que presenta un mínimo de energía de 0.89eV/celda unidad con la aproximación (LDA), 0.63eV/celda con (GGA-PBE) y

0.81eV/celda con GGA Wu-Cohen, más bajo que la curva correspondiente a la fase ZnS. Los parámetros estructurales obtenidos para el estado base del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$, en las estructuras tipo NaCl y ZnS, se muestran en la Tabla. 5.4. Hasta el momento no hay reportes experimentales y teóricos de este compuesto en las dos fases.

		ZnS		
		Presente Trabajo		
		LDA	GGA (PBE)	GGA (Wu - Cohen)
Sc _{0.75} Ga _{0.25} P	a(Å)	5.74	5.86	5.80
	c(Å)	5.74	5.86	5.80
	c/a	1	1	1
	V _o (Å ³)	47.49	50.50	48.84
	B(GPa)	70.41	62,28	66.73
	B´	3.94	3.84	3.97
	E ₀ (eV)	-10.25	-8.87	-9.44
		NaCl		
		Presente Trabajo		
Sc _{0.75} Ga _{0.25} P	a(Å)	5,19	5,30	5.23
	c(Å)	10,38	10,60	10.46
	c/a	2	2	2
	V _o (Å ³)	34.96	37.32	36.03
	B(GPa)	102.2	90.16	96.14
	B´	3.84	3.71	3.97
	E ₀ (eV)	-11.14	-9.50	-10.25

Tabla 5.4. Parámetros estructurales calculados para el $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en las fases NaCl y ZnS, con las aproximaciones, para la energía de intercambio y correlación.

Los valores del modulo de volumen del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase más estable NaCl, para las tres aproximaciones son: es $B_0 = 102.2 \text{ GPa}$ con (LDA), $B_0 = 90.16 \text{ GPa}$ con (GGA-PBE) y $B_0 = 96.14 \text{ GPa}$ con (GGA-Wu-Cohen), comparando estos resultados con el módulo de volumen de diamante, indica que el material, no es muy rígido. En las figuras también se observa que hay una posibilidad que la curva correspondiente a la estructura NaCl se cruce con la curva de la estructura ZnS, pero como el volumen de equilibrio de la estructura ZnS es mayor que la fase estable NaCl, no hay posibilidad de una transición de fase estructural de NaCl a ZnS bajo una presión externa. Las figuras 5.13 (b), 5.14 (b) y 5.15 (b) se representa las curvas de entalpia en función de la presión, en el cual no se obtiene una presión para la transición de fase.

6.3.2-Propiedades Electrónicas del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$.

A continuación se muestran la densidad de estados y la estructura de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en las fases estructurales tipo NaCl y ZnS en condiciones de volumen de equilibrio, es decir a presión cero. En la fase más estable NaCl, el análisis de las propiedades electrónicas, se realiza con la aproximación GGA Wu-Cohen.

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase NaCl.

La figura 5.16 (b) muestra la densidad de estados del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$, en el estado base de la estructura NaCl en su volumen de equilibrio. En la figura se presentan las curvas de las densidades de estado total y parcial de los orbitales de Sc, Ga y P.

Las densidades de estados se presentan en dos regiones, la primera región esta por debajo del nivel Fermi en la banda de valencia aproximadamente -9eV. En esta región el pico más alto lo constituyen los orbitales *s*-P, pero se observa que la densidad de los orbitales *d*-Ga es muy similar con la de estos orbitales, en una ventana de energía de $\sim 0,8$ eV, lo cual indica una posible hibridación de los estados. Una menor contribución lo hacen los orbitales *s*-Sc y *p*-Ga. Después de esta región aparece una brecha de energía intrabanda aproximadamente de 2 eV de ancho.

La segunda región esta en el intervalo de -6.8 eV hasta la 6 eV, donde las densidades parciales pasan de la banda de valencia a la banda de conducción indicando la que el material $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ es un metal esta fase estructural.

Entre los -6.8 eV y el nivel de Fermi aparecen tres picos que están decreciendo en forma sucesiva constituidos por los orbitales *p*-P. También los electrones de los orbitales *d*-Ga, *p*-Ga, *s* y *d*-Sc hacen una menor contribución en esta parte de esta región de valencia. En la banda de conducción, el pico más alto lo constituyen los electrones *d*-Sc alrededor de los 3 eV, con pequeñas contribuciones los orbitales *p* y *d*-Ga y *s*-Sc.

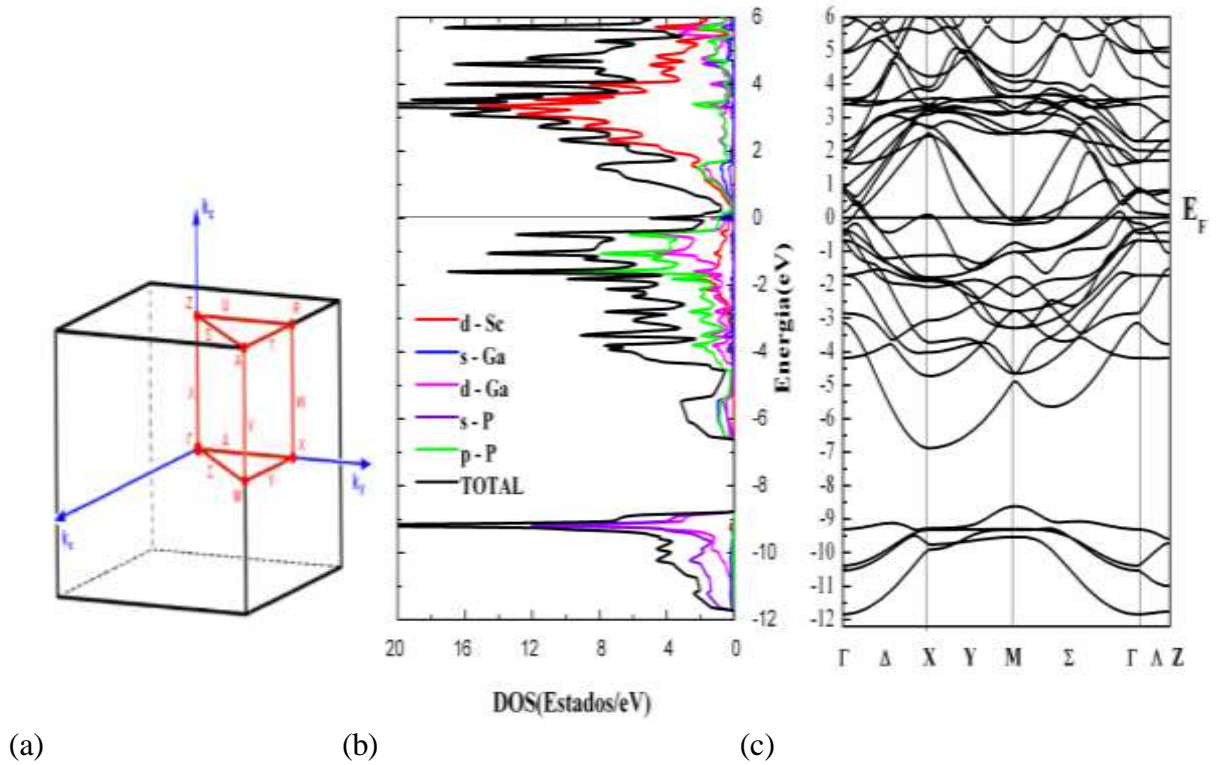


Figura 5.16. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria tetragonal. (b) Densidad de Estados en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio. (c) Estructura de bandas del $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en fase NaCl en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio.

Se observa que el borde inferior de la banda de valencia y el borde superior de la banda de conducción están los orbitales $d\text{-Ga}$ y $d\text{-Sc}$, siendo los que más aportan a la conducción eléctrica del material. La figura 5.16(a), corresponde a la Primera Zona de Brillouin de celda unitaria tetragonal, la cual muestra algunos caminos de la alta simetría, que se relaciona con la figura de estructuras de bandas de energía, para la concentración de 75%.

La figura 5.16 (c) muestra la estructura de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase estructural NaCl a presión cero donde se observa que los estados se dispersan en la banda de valencia a la banda de conducción, confirmado en la figura 5.16 (b) correspondiente a la densidad estados, indicando el carácter metálico de este material en esta fase. En región profunda de la banda de valencia se distinguen los estados localizados $s\text{-P}$ y $d\text{-Ga}$, las curvas de energía más gruesas confirman la interacción de los átomos en esta ventana de energía de 1 eV. Entre los - 6.8eV y el nivel de Fermi se observa la dispersión de la bandas

debida a principalmente a la simetría considerada que incide que mayor la interacción entre los átomos de este compuesto.

Densidad de estados y bandas de $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase ZnS.

Para el análisis de la densidad de estados y las estructuras de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase ZnS a presión cero, se aplicó la aproximación GGA con el potencial Engel-Vosco, ya que el compuesto ternario en esta fase es un material semiconductor.

La figura 5.17 (b) muestra la densidad de estados del $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ del estado base de la estructura ZnS en su volumen de equilibrio. En esta se muestran las curvas de las densidades de estado total y parcial por orbitales de los átomos de Sc, Ga y P. La figura 5.17 (b) de densidad de estados presenta cuatro regiones, la primera es una región profunda por debajo del nivel de Fermi aproximadamente en los -8eV . En esta región el pico más alto lo constituyen los electrones de los orbitales $s\text{-P}$, pero una observación detallada muestra la densidad de este orbital es similar a la del orbital $d\text{-Ga}$, con una ancho de banda de $\sim 0.3\text{eV}$, evidenciando una hibridación con estos orbitales.

En esta región aparecen una pequeña brecha de energía intrabanda de $\sim 0.3\text{ eV}$. En la banda de valencia aparecen dos brechas de energía más anchas que la anterior. La brecha de energía más grande tiene un ancho de $\sim -3.8\text{eV}$; la otra brecha de energía intrabanda tiene un ancho $\sim 2\text{ eV}$.

Entre estas dos brechas de energía, esta la segunda región que es muy pequeña con una ventana de energía de $\sim 0.2\text{ eV}$, constituido por pequeñas contribuciones por los electrones $s\text{-Ga}$. Entre los -2 eV y el nivel de Fermi esta la tercera región, constituido por los orbitales $d\text{-Ga}$ y $s\text{-Sc}$, donde las curvas de estas densidades son muy parecidas, evidenciando una hibridación de estos estados.

La cuarta región esta en la banda de conducción comprendida entre el intervalo $\sim 1.8\text{eV}$ y los 6 eV , el pico más alto lo constituyen los orbitales $d\text{-Sc}$, siendo los estados más localizados en la banda de conducción alrededor de $\sim 3.5\text{eV}$.

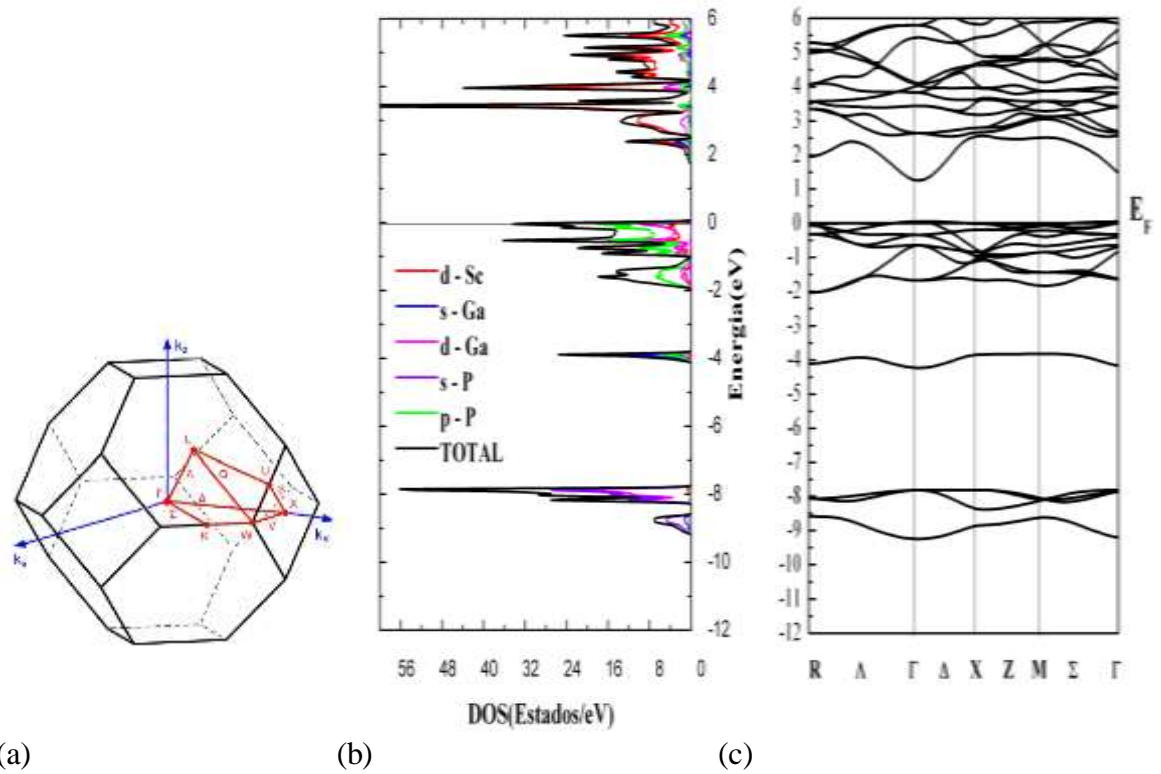


Figura 5.17. (a) Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS (b) Densidad de Estados en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio. (c) Estructura de bandas del $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en fase ZnS en condiciones de mínima energía o volumen de equilibrio

Los orbitales $d\text{-Ga}$ y $p\text{-Ga}$ también hacen una pequeña contribución a esta región. Entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción hay una brecha de energía, que cuyo valor se da en la figura de la estructura de bandas, esto confirma que este compuesto es un semiconductor para esta fase, pero con una brecha de energía menor comparado con los otros compuestos con las concentraciones de 0%, 25% y 50% de Sc. La figura 5.17(a) corresponde a la Primera zona de Brillouin de la celda unitaria ZnS, la cual muestra algunos caminos de la alta simetría, que se relaciona con la figura de la estructura de bandas de energía, en esta concentración de Sc.

La figura 5.17(c) representa la estructura de bandas del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$ en la fase estructural tipo ZnS a presión cero, donde se observa una brecha de energía prohibida indirecta de ~ 1.20 eV del Γ a un punto mínimo de Δ . Se confirma el ancho de banda en la región de valencia de la densidad de estados. En la región por debajo del nivel de Fermi en la banda de valencia se distinguen los estados localizados $s\text{-P}$ y en algunos caminos de simetría hay bandas más gruesas confirmando la interacción entre los átomos $s\text{-P}$ y $d\text{-Ga}$

en una estrecha ventana de energía $\sim 0,3\text{eV}$. A los $-4,1\text{eV}$, se observa la banda de los estados $s\text{-Ga}$. Entre los $-2,1\text{eV}$ y el nivel de Fermi se observa también dispersión de los estados $d\text{-Ga}$, debida la simetría considerada, permitiendo también la interacción entre los átomos. Como una descripción general, las cuatro regiones son relativamente planas indicado una gran masa efectiva de los portadores y una menor interacción entre los átomos del compuesto. A continuación se presenta el resumen de resultados y su correspondiente análisis.

6. Resumen de resultados.

En esta sección, se presentan los resultados de los parámetros estructurales obtenidos para las diferentes concentraciones del Sc en las fases NaCl y ZnS, con las aproximaciones LDA, GGA-PBE, GGA-Wu-Cohen, para la energía de intercambio y correlación, como se muestra en la tabla 6.1. Para el análisis de los resultados de las propiedades estructurales, con respecto al parámetro de red del compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, en las fases consideradas, se aplicó la ley de Vegard [62]. Para los resultados de las propiedades electrónicas en la fase ZnS, se aplicó la aproximación de cristal virtual [63].

LDA					
Compuestos	a(Å)	c/a	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	$E_0(\text{eV})$
GaP	5.04	2	32.31	104.87	-7.88
$\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$	5.10	2	33.28	102.85	-8.84
$\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	5.16	2	34.60	101.80	-9.89
$\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$	5.19	2	34.96	102.22	-11.14
ScP	5.20	2	35.23	107.97	-12.45
GGA - PBE					
GaP	5.14	2	34.29	88.23	-6.11
$\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$	5.20	2	35.49	85.77	-7.13
$\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	5.27	2	36.88	85.20	-8.24
$\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$	5.30	2	37.32	90.16	-9.50
ScP	5.31	2	37.62	94.97	-10.83
GGA - Wu - Cohen					
GaP	5.07	2	32.96	96.38	-6.92
$\text{Sc}_{0.25}\text{Ga}_{0.75}\text{P}$	5.14	2	34.23	95.71	-7.91
$\text{Sc}_{0.5}\text{Ga}_{0.5}\text{P}$	5.21	2	35.60	93.33	-8.99
$\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$	5.23	2	36.05	97.10	-10.25
ScP	5.24	2	36.35	101.47	-11.58

Tabla 6.1. Parámetros estructurales del compuesto del compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en la fase NaCl, con la aproximación LDA, GGA-PBE y GGA -Wu – Cohen.

En la tabla 6.1 se presentan los parámetros estructurales del compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ obtenidos para las diferentes concentraciones de Sc en la fase NaCl. En esta tabla se muestran los valores calculados del parámetro de red, la razón c/a, el volumen de equilibrio V_0 , el módulo de volumen B_0 , y la energía mínima E_0 correspondiente al volumen de equilibrio.

Para el parámetro de red los resultados corresponden a la celda convencional NaCl. Se muestran además, un aumento relativamente uniforme de la constante de red, cuando crece la concentración de Sc en el compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ y por ende en los volúmenes de equilibrio. En los módulos de volumen se observa que la rigidez del material disminuye en $x = 0.5$ de Sc y después aumenta en las composiciones de 0,75 y 1. Esto se debe a la cercanía de las constantes de red de los compuestos binarios puros, GaP y ScP en esta fase estructural. Este comportamiento se observa con las aproximaciones consideradas para la energía de intercambio y correlación (Ver tabla 6.1).

LDA					
Compuestos	a(Å)	c/a	$V_0(\text{Å}^3)$	$B_0(\text{GPa})$	$E_0(\text{eV})$
GaP	5.39	1	39.21	89.33	-8.54
Sc_{0.25}Ga_{0.75}P	5.53	1	42.42	78.25	-8.94
Sc_{0.5}Ga_{0.5}P	5.65	1	45.26	73.32	-9.54
Sc_{0.75}Ga_{0.25}P	5.74	1	47.49	70.41	-10.25
ScP	5.81	1	49.14	69.75	-11.10
GGA - PBE					
GaP	5.50	1	41.75	76.41	-6.91
Sc_{0.25}Ga_{0.75}P	5.65	1	45.19	67.68	-7.41
Sc_{0.5}Ga_{0.5}P	5.77	1	48.17	63.96	-8.07
Sc_{0.75}Ga_{0.25}P	5.86	1	50.53	63.02	-8.87
ScP	5.93	1	52.22	63.39	-9.77
GGA – Wu - Cohen					
GaP	5.44	1	40.25	84.43	-7.59
Sc_{0.25}Ga_{0.75}P	5.58	1	43.56	74.33	-8.04
Sc_{0.5}Ga_{0.5}P	5.70	1	46.50	69.55	-8.67
Sc_{0.75}Ga_{0.25}P	5.80	1	48.84	66.73	-9.44
ScP	5.87	1	50.58	66.67	-10.33

Tabla 6.2. Parámetros estructurales del compuesto del compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en la fase NaCl, con la aproximación LDA, GGA – PBE y GGA – Wu –Cohen.

En la tabla 6.2 se muestran los parámetros estructurales obtenidos con la ecuación de estado de Murnaghan para el compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en la fase estructural ZnS, con las aproximaciones LDA, GGA-PBE y GGA-Wu Cohen. Las energías y volúmenes están dadas por la celda cúbica centrada en la caras de cuatro moléculas. En esta tabla se presentan los valores calculados del parámetro de red, la razón c/a, el volumen de equilibrio V_0 , el modulo de volumen B_0 , y la energía mínima E_0 correspondiente al

volumen de equilibrio. Se muestran el incremento de la constante de red a con el aumento de la concentración de Sc, esto debe, ha que el radio atómico del Sc (1.62Å) es más grande, que los radios atómicos del Ga (1.41Å) y P (1.28Å). Los módulos de volumen B_0 y las energías de cohesión disminuyen, con el aumento de concentración de x de Sc. La energía de cohesión es más negativa con la concentración de 100% de Sc (ScP), dando entender que este compuesto es más estable que el GaP.

Para el análisis de los resultados estructurales, en particular el parámetro de red del compuesto ternario $Sc_{1-x}Ga_xP$ en las fases consideradas, se verifica la validez de la ley de Vegard. Esta ley considera a los átomos localizados en los sitios de una red ideal y asume que las constantes de red es una función lineal de la composición atómica x , la ecuación que expresa esta ley es:

$$a(Sc_xGa_{1-x}P) = xa_{ScP} + (1-x)a_{GaP} \quad (6.1)$$

Donde a_{GaP} y a_{ScP} son las constantes de red de equilibrio de los compuestos binarios GaP y ScP, el termino $a(Sc_xGa_{1-x}P)$ es la constante de red del compuesto ternario. Las figuras 6.1 (a), (b) y (c) muestran el análisis de la ley de Vegard para este compuesto ternario en la fase estructural NaCl y ZnS, con las aproximaciones LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen.

La ecuación 6.2 tiene en cuenta los valores de los parámetros de red de los binarios puros y se expresa en la tabla 6.3, con las tres aproximaciones LDA, GGA – PBE y GGA-Wu - Cohen, para las fases estructurales NaCl y ZnS.

$$a(Sc_xGa_{1-x}P) = a_{GaP} + (a_{ScP} - a_{GaP})x \quad (6.2)$$

Comparando los cálculos de las constantes de red en las fases consideradas, se aprecia que los valores correspondientes a la estructura NaCl están por debajo de la estructura ZnS, mostrando que la rigidez del material es mayor, ya que tiene parámetros de red más pequeños.

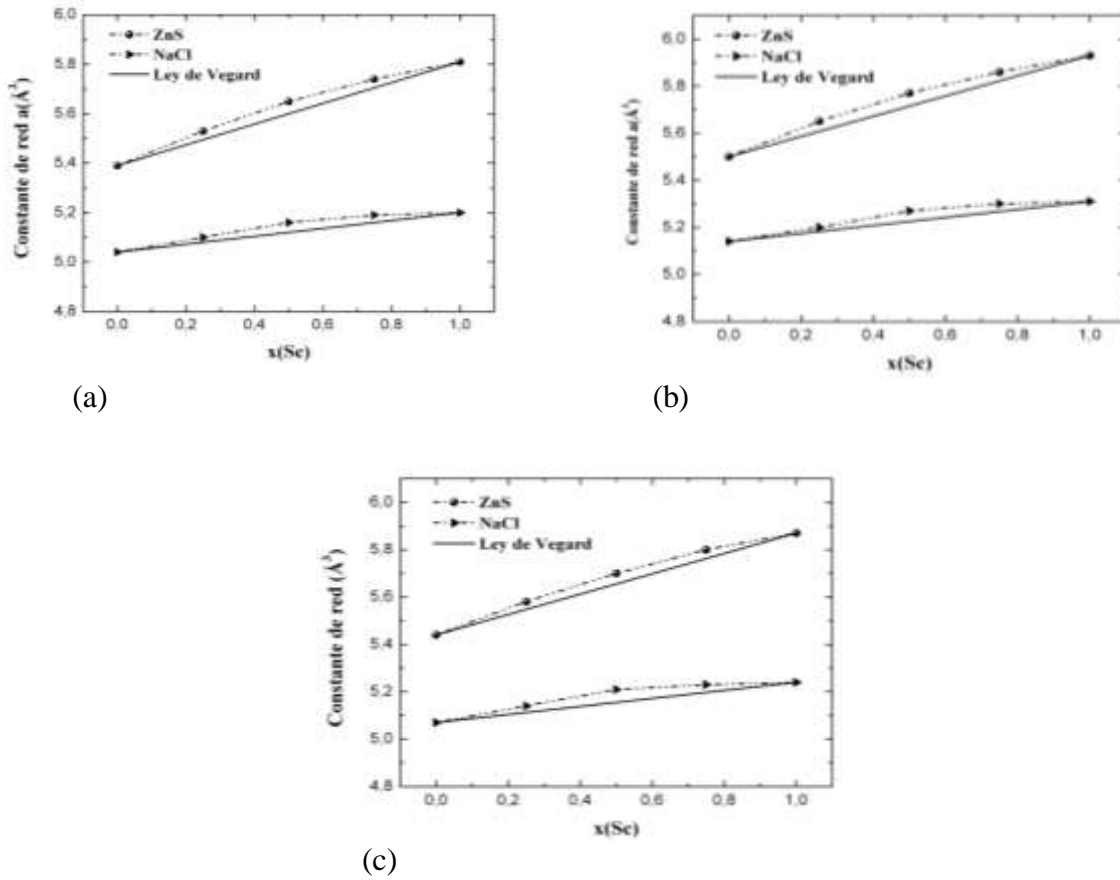


Figura 6.1. Constante de red en (\AA) en función de la concentración x del Sc para el compuesto $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ en la fase estructural ZnS y NaCl. Los cálculos de este trabajo (esferas y triángulos) se comparan con el ajuste lineal de estos valores cuya función lineal corresponde a la Ley de Vegard. (a) LDA, (b) GGA-PBE y (c) GGA-Wu-Cohen.

Fase NaCl		$a_{\text{GaP}} + (a_{\text{ScP}} - a_{\text{GaP}})x$
$a(\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P})$	LDA	$5.04 + 0.16x$
	GGA - PBE	$5.14 + 0.17x$
	GGA-Wu-Cohen	$5.07 + 0.17x$
Fase ZnS		
$a(\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P})$	LDA	$5.39 + 0.42x$
	GGA - PBE	$5.50 + 0.43x$
	GGA-Wu-Cohen	$5.44 + 0.43x$

Tabla 6.3. Aproximación de ley de Vegard con los valores del parámetro de red de los binarios puros, para la fase ZnS, con los potenciales LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen.

En la figura 6.1 (a), (b) y (c) se muestran las desviaciones hacia arriba de la constante de red con respecto a la función lineal de Vegard, con las aproximaciones LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen. Con respecto al parámetro de desviación se determinó mediante el ajuste cuadrático aplicando la ecuación (6.3) [64]

$$a(x) = xa_{ScP} + (1-x)a_{GaP} - \delta_a(1-x)x \quad (6.3)$$

En la tabla 6.4 $a(x)$ es el parámetro de red del compuesto $Sc_{1-x}Ga_xP$ y δ_a es el parámetro de desviación, con respecto a la línea de Vegard. El ajuste cuadrático de los valores calculados de esta ecuación se expresa en una ecuación polinomial de segundo orden como se muestran en la tabla 6.4.

Fase NaCl		$xa_{ScP} + (1-x)a_{GaP} - \delta_a(1-x)x$
$a(x)$	LDA	$5.04 + 0.13x - 0.148x^2$
	GGA - PBE	$5.14 + 0.33x - 0.160x^2$
	GGA-Wu-Cohen	$5.07 + 0.35x - 0.194x^2$
Fase ZnS		
$a(x)$	LDA	$5.39 + 0.61x - 0.194x^2$
	GGA - PBE	$5.50 + 0.64x - 0.217x^2$
	GGA-Wu-Cohen	$5.44 + 0.61x - 0.182x^2$

Tabla 6.4. Ajuste cuadrático de ley de Vegard con los valores del parámetro de red de los binarios puros, para la fase NaCl y ZnS, con los potenciales LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen.

En la fase NaCl, el parámetro de desviación del compuesto ternario es: $\delta_a = -0,148$ con (LDA), $\delta_a = -0,160$ con (GGA-PBE) y $\delta_a = -0,194$ con (GGA-Wu-Cohen), el más pequeño corresponde al (LDA). Los resultados de estos parámetros de desviación, en general son pequeños, ya que las constantes de red de los compuestos binarios puros tienen valores cercanos. La constante de red del ScP es 3.1% más grande que el GaP en esta fase

estructural, con el aproximación LDA, con las aproximaciones PBE y WC esta diferencia es de 3.2%.

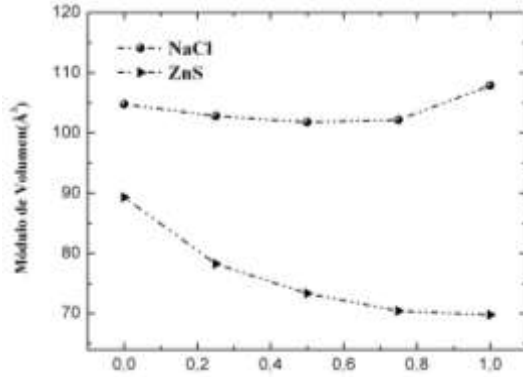
Para la fase ZnS de este compuesto, el valor del parámetro de desviación δ_a es: $\delta_a = -0,194$ con (LDA), $\delta_a = -0,217$ con (GGA-PBE) y $\delta_a = -0,184$ con (GGA-Wu-Cohen), el más pequeño corresponde a la aproximación (GGA-Wu-Cohen). En general, los valores de parámetros de desviación, también son pequeños, pero mayores comparándolos con los encontrados en la NaCl, ya que la diferencia entre las constantes de red de los compuestos binarios es mayor. La constante de red del ScP es 7,3% más grande que el GaP, en esta fase estructural con la aproximación Wu-Cohen, con las aproximaciones LDA y PBE esta diferencia es de 7.2%, 7.3% respectivamente.

En la figura 6.2 (a), (b) y (c) se muestra el comportamiento del módulo de volumen como una función de la concentración de Sc para el compuesto $Sc_{1-x}Ga_xP$ en las fases estructurales NaCl y ZnS, con las aproximaciones LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen, para la energías de intercambio y correlación. Comparando los valores de los módulos de volumen de estas dos fases, se observa que los valores correspondientes a la estructura NaCl están por encima de la estructura ZnS, indicando parámetros de red más pequeños y mayor rigidez del material en esta fase.

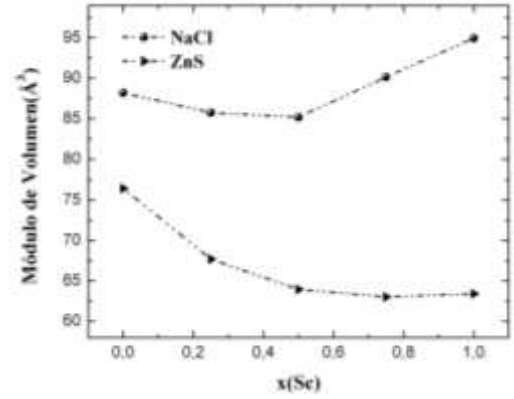
En las figuras también se observa que para la fase ZnS los módulos de volumen disminuyen con el aumento de la concentración de Sc. Como los valores de los módulos de volumen del compuesto $Sc_{1-x}Ga_xP$ en las fases consideradas no son relativamente grandes, comparados con el módulo de volumen del diamante 442 GPa [55], estos materiales no tienen una alta dureza y alto punto de fusión.

En la figuras 6.3 (a), (b) y (c) se muestra la dependencia de la energía mínima de equilibrio dada en eV por celda unitaria de cuatro moléculas, con la concentración de Sc para el compuesto $Sc_xGa_{1-x}P$, en las fases ZnS y NaCl, con las aproximaciones LDA, PBE y WC para la energía de intercambio y correlación.

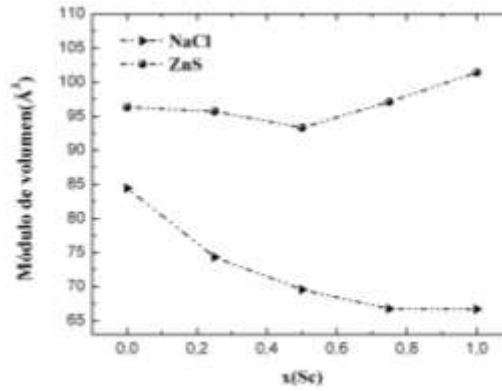
Las figuras 6.3 (a), (b) y (c) además muestran que para una concentración de 0% de Sc la fase más estable es la ZnS y con el 100% es la más estable es la estructura NaCl.



(a)



(b)



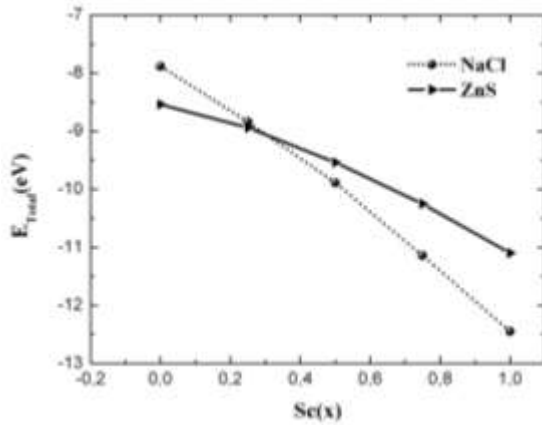
(c)

Figura 6.5. Módulo de Volumen B_0 (GPa) como función de la concentración de Sc para el compuesto $Sc_xGa_{1-x}P$ en la fase estructural ZnS y NaCl. Los cálculos de este trabajo (esferas y triángulos). (a) LDA, (b) GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen.

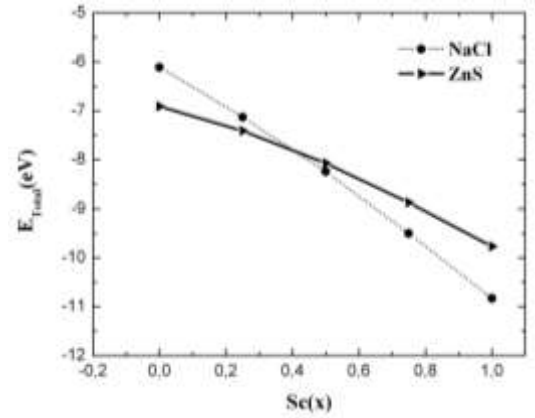
Se observa además una estabilidad relativa de las ZnS y NaCl, esta estabilidad se invierte en una concentración aproximada de 25% de Sc.

Este punto de transición estructural, puede tener importancia para futuras aplicaciones en estudios experimentales de estos nuevos materiales. Para la concentraciones x de Sc de $0 \leq x \leq 0.25$ se espera que la fase estructural más estable es la ZnS y para las concentraciones de $0.25 < x \leq 1$, la estabilidad estructural es la fase NaCl.

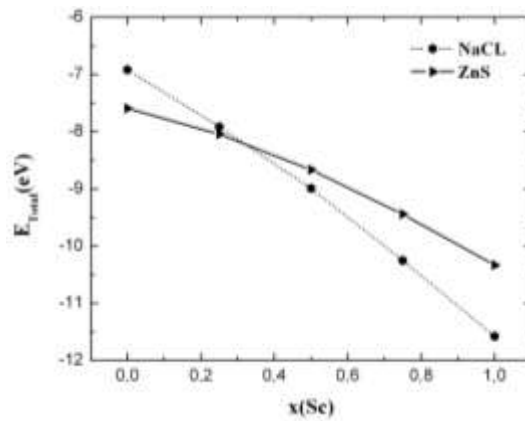
Para la fase estructural ZnS, las propiedades electrónicas se calcularon con la aproximación



(a)



(b)



(c)

Figura 6.3. Energía de cohesión (eV por celda unidad) vs la concentración de Sc para el compuesto $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$ en las fase NaCl (hexágonos) y ZnS (triángulos). (a) LDA, (b) GGA-PBE, y (c) GGA-Wu-Cohen.

Los resultados encontrados para las concentraciones de Sc en la configuración NaCl, indicó que el compuesto ternario es de carácter metálico, por tal no se tiene brecha de energías prohibida. Para la configuración ZnS, los resultados encontrados en las distintas concentraciones de Sc, indican que el compuesto es un material semiconductor.

En la estructura ZnS, la brecha de energía prohibida en función de la concentración de Sc presenta un comportamiento aproximadamente lineal hasta el 75%, con una brecha de energía directa en el 25% e indirecta en las composiciones de 50 y 75 % cuyo valor

disminuye hasta esta ultima concentración de Sc y aumenta al llegar al 100%. Esto se muestra en la tabla 6.6 y en la figura 6.4.

	x(Sc)	E _g (eV)		
		Presente Trabajo	Experimental	Otros trabajos
Sc_xGa_{1-x}P	0	2.32	2.35[a] 2.77[g] 2.26 [i] 2.30[l]	1.44[b], 1.59[c] 2.32[d], 1.36[e] 2.43 [f], 2.25[j] 2.35[k], 1.68[l]
	0,25	1.87	--	--
	0,5	1.42	--	--
	0,75	1.20	--	--
	1	2.15		1.57[h]

Tabla 6.6 Cálculos con la aproximación Engel-Vosko del valor de energía prohibida (eV) para las concentraciones de 0%, 25%, 50% y 75% y 100% de Sc en la fase ZnS. ^aRef [17], ^bRef [16], ^cRef [16], ^dRef [16], ^eRef [64], ^fRef [65], ^gRef [66], ^hRef [58], ⁱRef [67], ^jRef [68], ^kRef [69], ^lRef [70], ^mRef [71].

En la tabla 6.6 además se comparan los valores del gap de energía, con valores experimentales y teóricos, solo con los compuestos binarios puros. Con las composiciones de 0.25, 0.5 y 0.75 hasta al momento no se tienen reportes experimentales /o teóricos.

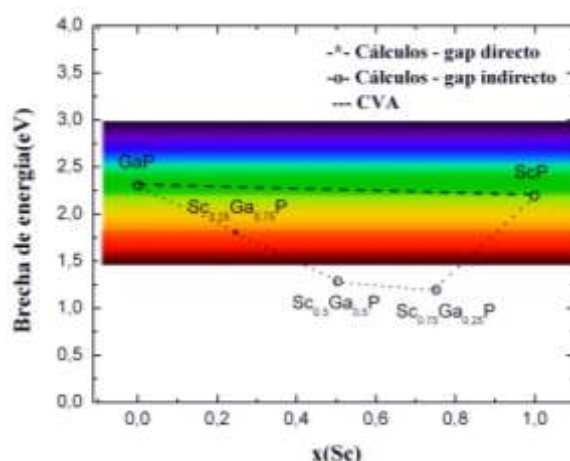


Figura 6.4. Brecha de energía fundamental prohibida (eV), calculada con la aproximación Engel -Vosko para el compuesto Sc_xGa_{1-x}P en la fase estructural ZnS.

Los valores de brecha de energía fundamental obtenidas para el compuesto Sc_xGa_{1-x}P en el volumen de equilibrio para la estructura ZnS se representan en la figura 6.4 y se describe

como una función de concentración de Sc. En la figura también se muestra parte del espectro electromagnético visible entre las energías de 3 y 1,5 eV, donde las aplicaciones de estos semiconductores están en la fabricación de diodos emisores de luz. Para la composición de 25% de Sc con gap de energía directa se espera que los diodos emitan luz (rojo-anaranjado) con longitud de onda de 663nm, con las concentraciones de 50% y 75 % con gap de energía indirecta las longitudes de onda son de 887nm y 1033nm respectivamente, donde estas longitudes de ondas corresponden a la región del infrarrojo. Para los compuestos binarios puros como el GaP siendo un semiconductor de gap de energía indirecta los diodos que ya se fabrican emiten luz verde con longitud de onda de 534nm y para el ScP con un gap de energía indirecta se espera que los diodos emitan luz (verde-amarillo) con una longitud de onda 576nm.

En la tabla 6.6 se observa que el valor de la brecha de energía del GaP, calculado con la aproximación GGA-Engel-Vosko sub-estima el valor experimental 2,35 eV [17] en 0,03 eV. Además el valor de brecha de energía GaP en su estado puro es 1.12 eV mayor que la del compuesto $\text{Sc}_{0.75}\text{Ga}_{0.25}\text{P}$, el cual implica un parámetro de desviación y un cambio descendente de la energía con el aumento de concentración de x.

Para calcular este parámetro de desviación con respecto a la línea de aproximación de cristal virtual para la brecha de energía se utilizó la siguiente ecuación:

$$E_g(x) = xE_{g, \text{ScP}} + (1-x)E_{g, \text{GaP}} - bx(1-x) \quad (6.4)$$

Donde $E_g(x)$ es la energía de la brecha fundamental del compuesto $\text{Sc}_x\text{Ga}_{1-x}\text{P}$; los términos $E_{g\text{ScP}}$ y $E_{g\text{GaP}}$ corresponden a las brechas de energías de los binarios ScP y GaP.

El término b es el parámetro de desviación de la brecha de energía de este compuesto con respecto a la dependencia lineal la aproximación del cristal virtual. (CVA)

Los valores de las brechas de energías prohibidas dadas en la tabla anterior se ajustan cuadráticamente, donde se obtiene la siguiente ecuación polinomial:

$$E_g(x) = 2,35 - 3,58x + 3,28x^2 \quad (6.5)$$

Con respecto al parámetro de desviación, su valor es $b = 3.28\text{eV}$. Este valor es menor comparándolo con parámetros reportados en los sistemas como el $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ [9 -72] y $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$ [72], los cuales tienen también la estructura de cristalización ZnS.

7. Conclusiones.

Las propiedades estructurales del compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ con las aproximaciones LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen para la energía de intercambio y correlación, muestran un aumento en la constante de red, con el incremento de la concentración de Sc, en las fases estructurales ZnS y NaCl, correspondiente a los compuestos binarios puros GaP, con la concentración de 0% y el ScP con la concentración de 100%, respectivamente. Las estructuras ZnS y NaCl corresponden a la fase de cristalización de los compuestos GaP y ScP, para los cuales se calcularon las propiedades estructurales, comprobando resultados teóricos y experimentales disponibles en la literatura.

Los resultados también muestran que para las composiciones de x de Sc de $0 \leq x \leq 0.25$, la fase estructural del compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ es la ZnS y en las composiciones de $0.25 < x \leq 1$ la fase estructural más estable es la NaCl. Este comportamiento se observó en el análisis de la dependencia de la energía de cohesión, con la concentración de Sc. Con las aproximaciones aplicadas para las energías de intercambio y correlación (LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen), se observó que en la concentración de 25% la fase estructural más estable cambia de la ZnS a la fase NaCl.

Además se encontró que el compuesto ternario $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, no tiene un módulo de volumen muy alto, con respecto al módulo de volumen del diamante, indicando que este compuesto no es muy rígido y presenta punto de fusión no muy alto.

Por otro lado se encontró que para la concentración de 25% de Sc, hay una posible transición de fase estructural de ZnS a la NaCl, inducida por una presión externa. Los resultados del cálculo de entalpía en función de la presión para las correspondientes aproximaciones LDA, GGA-PBE y GGA-Wu-Cohen, indicaron una presión de transición de esta fase estructural en un rango de 1.54 GP - 5.03 GPa, de esta transición y que experimentalmente no se tienen reportes.

Con respecto a las propiedades electrónicas el compuesto ternario $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$ en la fase estructural ZnS, en la variación de las concentraciones de Sc de 0 al 100%, la estructuras de bandas presentaron una brecha de energía prohibida directa e indirecta en las

correspondientes concentraciones, indicando que estos materiales son semiconductores directos e indirectos. Los valores de los gap de energía indirecta se determinaron con los cálculos de estructuras de bandas en la aproximación de GGA-Engel-Vosko, para la energía de intercambio y correlación. Los resultados indicaron que se reduce la brecha de energía al aumentar la concentración hasta al 75% y posteriormente aumenta en el ScP en su estado puro, este comportamiento también ha sido observado en los compuestos ternarios como $\text{BN}_x\text{P}_{1-x}$ y $\text{BN}_x\text{As}_{1-x}$.

Para las propiedades electrónicas del compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, en la fase estructural NaCl, se observó que las estructuras de bandas de energía, no presentaron brechas de energía prohibida entre el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción. Los resultados de estas estructuras de bandas con la aproximación GGA-Wu-Cohen, indicaron el carácter metálico de estos materiales, en la distintas concentraciones x de Sc. En el análisis de las propiedades electrónicas para las condiciones de presión anterior y posterior a la transición estructural NaCl y ZnS, con la concentración de 25% del compuesto $\text{Sc}_{1-x}\text{Ga}_x\text{P}$, se presentó un ensanchamiento de las bandas por el efecto del aumento de la presión.

Se espera que los resultados anteriores sean utilizados para futuras investigaciones de nuevos materiales, aplicados al diseño de dispositivos electrónicos u opto-electrónicos y mejorar las limitaciones de los ya existentes. Además el de haber contribuido al conocimiento de las propiedades estructurales y electrónicas de estos sistemas ternarios.

8. BIBLIOGRAFIA

- [1] M. Othman, E. Kasap, N. Korozlu, J. *Alloys Compd. Effect of concentration on Physical of few III – V Ternary Compounds* 10.1016/j.jallcom.12.109. (2009).
- [2] I. Vurgaftman, J. R. Meyer, and L. R. Ram-Mohan. J. *Band parameters for III-V compound semiconductor and their alloys. Appl. Phys*, 89(11):5815{5875}, (2001).
- [3] H. Toyota, T. Sasaki, Y. Jinbo, N. Uchitomi. *Growth and Characterization of GaSb/AlGaSb multi-quantum well structures on Si (001) substrates. J. Cryst. Growth* 310 78 (2008).
- [4] H. Xie and W.I. Wang. *Normal incidence infrared modulator using direct-indirect transitions in GaSb quantum wells. Appl. Phys. Lett.* 63 776 (1993).
- [5] P. Hohenberg and W. Kohn. *Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev*, 136(3B): B 864, (1964).
- [6] W. Kohn and L. J. Sham. *Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev*, 140(4A): A 1133, (1965).
- [7] F. El Haj Hassan, A. Breidi, B. Amrani, Meradji, S. Ghemid, O. Pages. *First-principles study of the ternary semiconductor alloys (Ga, Al) (As, Sb). Journal of Alloys and Compounds* (2008), doi:10.1016/j.jallcom.02.121 (2010)
- [8] Rezek Mohammad, Senay Katircioğlu. *The structural and electronic properties of BN and BP compounds and BN_xP_{1-x} alloys* Journal of Alloys and Compounds 478 531–537(2009)
- [9] Rezek Mohammad, Senay Katircioğlu. *The structural and electronic properties of BAs and BP compounds and BP_xAs_{1-x} alloys. Journal of Alloys and Compounds* 485 687–694(2009).
- [10] William López Perez a_, Jairo Arbey Rodriguez Mb, Maria G. Moreno-Armenta. *First-principles calculations of structural properties of $Sc_{x-1}In_xN$ compound, Physica B* 398, 385–388. (2007).
- [11] W.E. Pickett, S.C. Erwin, O. Mishima, W.R. Lambrecht, B. Segall, J.T. Glass, R. Messier, N. Fujimori, *Diamond, Silicon, and Related Wide Gap Semiconductors (MRSSymp. Proc. No. 162)*, Materials Research Society, Pittsburgh, PA, (1989).

- [12] T. Takenaka, M. Takigawa, K. Shohno, *J. Electrochem. Soc.* 125 633(1978)
- [13] Zheng Gu, J. H. Edgar, J. Pomeroy, M. Kuball, and D. W. Coffey. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15(8):555, (2004).
- [14] Luis Mancera, J. A. Rodríguez, and Noboru Takeuchi. *Phys. stat. sol. (b)*, 10:2424, (2004).
- [15] W, López P. Tesis doctoral, *Estudios ab-initio de las propiedades estructurales y electrónicas de nuevos materiales basados en nitruros* (2006).
- [16] Rashid Ahmeda, Fazal-e-Aleema, S. Javad Hashemifar, Hadi Akbarzadehb. *First-principles study of the structural and electronic properties of III-phosphides. Physica B* 403 1876–1881. (2008)
- [17] R.W.G. Wyckoff, *Crystal Structures*, second ed., Krieger, Malabar, (1986)
- [18] Lin, L.; Woods, G. T.; Callcott, T. A. *Soft-x-ray fluorescence spectra of III-V phosphides BP, GaP, and InP*. 10.1103/PhysRevB.63.235107 (2001).
- [19] R. Z. Bachrach, W. B. Joyce, and R. W. Dixon, J. *Optical-coupling efficiency of GaP: N green-light-emitting diodes Appl. Phys.* 44, 5458 (1973).
- [20] J. Chamings, S. Ahmed, and S. J. Sweeney, V. A. Odnoblyudov and C. W. Tu. *Physical properties and efficiency of GaNP light emitting diodes Applied Physics Letters* 92, 021101 (2008)
- [21] R.J. Nemes, M.I. McMahon, S.A. Belmonte, *Phys. Rev. Lett.* 79 3668 (1997)
- [22] O. Arbouche, B. Belgoumene. B. Soudini, Y. Azzaz, H. Bendaoud, K. Amara, *First-principles study on structural and phase stability of III-phosphide*. *Comput. Mater. Sci.* 47 685. (2010)
- [23] Y. Al-Douri, Ali Hussain Reshak. Calculated optical properties of GaX (X = P, As, Sb) under hydrostatic pressure. *Appl Phys A* (2011)
- [24] C. Hazell, *Unit-cell dimensions of thallous tri-iodide. Acta Cryst*: 16, 71. (1963)
- [25] A. Maachoua, B. Amranib, M. Driz. *Structural and electronic properties of III–V scandium compounds. Physica B* 388 384–389 (2007)
- [26] Otfried Madelung. *Introduction to Solid –State Theory. Springer*, (1996).
- [27] M. Born y J.R. Oppenheimer, *Ann, Phys (Leipzig)* 84, 457 (1927).
- [28] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.*, 24, 328. (1928)

- [29] V. A. Fock, *Z. Phys.*, 15, 126. (1930).
- [30] K. Ohno, K. Esfarjani, Y. Kawazoe. *Computational Materials Science. From Ab Initio to Monte Carlo Methods*. Springer, (1999).
- [31] J. Perdew and A. Zunger. *Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems*. *Phys. Rev. B*, 23:5048, (1981).
- [32] J. Kohanoff and N. Gidopoulos. *Density Functional Theory: basics, new, trends and applications*. Queen's University Belfast, (2002).
- [33] D. J. Singh *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*. Kluwer Acad., (1994).
- [34] John P. Perdew, Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. *Phys. Rev. Lett*, 77(18):3865, (1996).
- [35] E. Engel, S.H. Vosko, *Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations*. *Phys. Rev. B* 47 13164(1993)
- [36] Philipp Dufek, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. *Applications of Engel and Vosko's generalized gradient approximation in solid*. *Phys Rev B* 50:11(1994)
- [37] Z. Wu, R. E. Cohen. *More accurate generalized gradient approximation for solids*. *Phys. Rev. B* 73, 235116 (2006).
- [38] Fabien Tran, Robert Laskowski, Peter Blaha, and Karlheinz Schwarz. *Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation. energy functional* *Phys Rev B* 75, 115131 (2007).
- [39] J. C. Slater. *Phys. Rev.*, (51):846, (1937).
- [40] David. J. Singh and Lars Nordstrom. *Plane waves, pseudopotentials and the LAPW method*. Siringes, (2006).
- [41] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2k An Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Techn.Universitat Viena, Austria, (2001).
- [42] J.P. Perdew, Y. Wang, *Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy*. *Phys. Rev. B* 45 13244. (1992)
- [43] K. Laasonen, A. Pasquarello, R. Car, C. Lee, and D. Vanderbilt. *Phys. Rev B*, 47:10142, (1993).
- [44] F.D. Murnaghan *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* 30, 244 (1944).

- [45] C. Kittel. *Introduction to solid state physics*. John Wiley & Sons Inc, USA, (1976).
- [46] Madelung O and Landolt B. *Semiconductors, Physics of Group IV Element and III–V Compounds, New Series, Group III*, Vol. 17 (Berlin: Springer-Verlag) (1982)
- [47] Liu Li, Wei Jian-Jun, Wang Xue-Min, Liu Hui-Na and Wu Wei-Dong. *Investigations of phase transition, elastic and thermodynamic properties of GaP by using the density functional theory* .Chin. Phys. B Vol. 20, No. 10 06201 (2011)
- [48] Sukit L, Reunchan P, Janotti A and Chris G V W *Phys. Rev. B* **77** 195209 (2008)
- [49] Garcia A and Cohen M L *Phys. Rev. B* 47 6751(1993).
- [50] Sjakste J, Vast N and Tyuterev V *Phys. Rev. Lett.* 99 236405(2007)
- [51] A. Mujica, R.J. Needs, Theoretical study of the high-pressure phase stability of GaP, InP, and InAs” *Phys. Rev. B* 55 9659–9670 (1997)
- [52] M. Causa, R. Dovesi, C. Roetti, *Pseudopotential Hartree-Fock study of seventeen III-V and IV-IV semiconductors*. *Phys. Rev. B* 43 11937, (1991).
- [53] Tabboune, A. Rached, D. Benzair, A. Sekkal, N. and Belbachir, A. *Physica Status Solidi (B)*, 243, 2788-2795. (2006)
- [54] Y. Al-Douri, *Correlation between the Bulk Modulus and the Metallicity in Semiconductors* Research Letters in Materials Science, Article ID 57143, pages 3, Volumen (2007)
- [55] M. L. Cohen, Calculation of bulk moduli of diamond and zinc-blende solids, *Physical Review B*, vol. 32, no. 12, pp.7988–7991, (1985).
- [56] S.B. Zhang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* **35**, 7604 (1987)
- [57] A. Bouhemadou, R. Khenata, M. Kharoubi, T. Seddik, Ali H. Reshak, Y. Al-Douri, *Comput. Mater. Sci.* **45**, 474 (2009)
- [58] H. G. Yusuf Daraghmeh. Tesis de Maestría. *Electronic and Structural Properties of ScSb and ScP Compounds Under High Pressure*. (2009)
- [59] Pinceaux J P, Besson J M, Rimsky A and Weil G. *High Pressure Science and Technology, Proceedings of the 8th AIR APT Conference* (Oxford: Pergamon) (1980)
- [60] Baublitz M and Ruoff A L *J. Appl. Phys.* 53 6179 (1982)

- [61] Miller A J, Saunders G A and Yogurtcu Y K *Philos. Mag.* A 43 1447(1981)
- [62] L. Vegard *Z. Phys*, 5:17, (1921).
- [63] J.B Bernard and Zunger, *Phys. Rev. B* 36, 3199 (1987)
- [64] Zheng Gu, J. H. Edgar, J. Pomeroy, M. Kuball, and D. W. Coffey. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15(8):555, (2004).
- [65] W. R. L. Lambrecht. *Phys. Rev. B*, 62:13538, (2000)
- [66] R.M.Wentzcovitch, K.J. Chang, M.L. Cohen, *Phys. Rev. B* 34 1071 (1986).
- [67] M. Levinshstein, S. Rumyantsev, M. Shur (eds.), *Handbook Series on Semiconductor Parameters*, Vol. 1 World Scientific, Singapore, (1996)
- [68] N. Bouarissa, H. Baaziz, Z. Charifi, *Phys. Status Solidi (b). Basic Solid State Phys.* 231, 403 (2002)
- [69] M. Rabah, Y. Al-Douri, M. Sehil, D. Rached, *Mater. Chem. Phys.***80**, 34 (2003)
- [70] M. Briki, M. Abdelouahab, A. Zaoui, M. Ferhat, *Superlattices Microstruct.* **45**, 80 (2009)
- [71] I. M. Tsidilkovski, *Band Structure of Semiconductors*, Pergamon Press, Oxford, UK, (1982).
- [72] F. El Haj Hassan, H. Akbarzadeh, *First-principles investigation of BN_xP_{1-x} , BN_xAs_{1-x} and BP_xAs_{1-x} ternary alloys* *Materials Science and Engineering B* 121, 170–177(2005)
- [73] Mújica Fernaud Andrés, Tesis *Estabilidad estructural y polimorfismo en semiconductores IVa y IIIa–Va a alta presión.* (2000)
- [74] M.J.Herrera-Cabrera, P. Rodriguez Hernandez y A. Muñoz *Theoretical Study of the Elastic Properties of III-P Compounds*, *Phys. Stat. Solid B* 223, 411(2001).
- [75] B. Bouhafs, H. Aourag, M. Cartier, *J. Phys.: Condens. Matter* 12 5655 (2000).
- [76] J.A.Van Vechten, *Quantum Dielectric Theory of Electronegativity in Covalent Systems. II. Ionization Potentials and Interband Transition Energies* *Phys.Rev* 187, 1007(1969)

- [77] Xue, W. Yu, Y. Zhao, Y. Han, H. and Gao, T. *Computational Materials Science*, 46, 261-266 (2009)
- [78] Yen-Kuang Kuo, Bo-Ting Liou, Sheng-Horng Yen, and Han-Yi Chu. *Optics Communications*, 237:363, (2004).
- [79] Yu, P. & Cardona, M. *Fundamentals of Semiconductors*, editorial Springer-Verlag, p. 311 Berlín. (1996)
- [80] Luis Mancera, Jairo A Rodriguez, and Noboru Takeuchi. *First principles calculations of the ground state properties and structural phase transformation in YN* *J. Phys. Condens. Matter*, 15:2625, (2003).
- [81] L. D. Landau and E. M. Lifshitz. *Física Estadística*. Editorial Reverte, S. A., (1988).
- [82] F. El Haj Hassan, *First-principles study of BN_xSb_{1-x} , BP_xSb_{1-x} and $BA_{sx}Sb_{1-x}$ alloys* *Phys. Stat. Sol. (b)*, 242 (2005) 3129-3137.(2005)
- [83] Landolt-Brnstein, *Semiconductors: Physics of 11-VI and 1-VII Compounds, Semimagnetic Conductors*, (LB Series Springer- Verlag, Berlin, Vol. 17. (1982)
- [84] Jasprit-Singh, *Dispositivos Semiconductores* Editorial McGRAW-HILL, S.A (1997)
- [85] Wert y Thomson, *Física de los sólidos* Editorial McGRAW- HILL, S.A (1964)

ANEXOS

Publicaciones realizadas

1. Presentación Posters en Congreso Nacional de Física, 2009.Universidad del Magdalena. Ponencia: *Estabilidad Estructural y Propiedades Electrónicas Del GaP: Un Análisis mediante DFT con un Novedoso Potencial De Intercambio y Correlación*
2. Artículo Revista Colombiana de Física, *Estabilidad Estructural y Propiedades Electrónicas Del GaP: Un Análisis mediante DFT Con Un Novedoso Potencial De Intercambio y Correlación*. Vol. 43, No. 3 de 2011.

